270. BAND · HEFT 5 · 1989

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

SCIENCE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE
DER CHEMISCHEN UND DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK VON

H.-J. BITTRICH, W. EBELING, W. SCHIRMER

UNTER MITWIRKUNG VON

G. GEISELER, R. ROMPE, E. STEGER, G. VOJTA

U.I.C.
LIBRARY

Internationaler Wissenschaftlicher Beirat (1989–1993)

J.-E. DUBOIS, Frankreich; G. ERTL, Berlin-West; E. U. FRANCK, BRD; V. I. GOLDANSKI, UdSSR; I. GYARMATI, Ungarn; J. HABER, Polen; N. ISE, Japan; D. JOU, Spanien; P. KLAEBOE, Norwegen; P.-O. LÖWDIN, Schweden; H. H. MANTSCH, Kanada; I. PRIGOGINE, Belgien; M. T. RÄTZSCH, DDR; P. RATNASAMY, Indien; W. G. ROTHSCHILD, USA; E. D. SHCHUKIN, UdSSR; J. M. THOMAS, Großbritannien

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G. · LEIPZIG

Manuskripte bitten wir in Schreibmaschinenschrift (Original, kein Durchschlag) zu richten an die Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Hausvogteiplatz 5–7, Berlin, DDR-1086
oder an die Herausgeber
Prof. Dr. Dr. H.-J. Bittrich, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer", Geusaer Straße, Merseburg 6, DDR-4200
Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040
Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199

Die Manuskripte verbleiben bis zur Auslieferung der Sonderdrucke im Verlag

Über den Korrekturengang orientiert später ein den Korrekturabzügen beigefügtes Hinweisblatt. Von jeder Arbeit werden 25 Sonderdrucke kostenlos geliefert. Weitere Sonderdrucke stehen bei rechtzeitiger Bestellung gegen Erstattung der Kosten zur Verfügung. Nachdrucke und Übersetzungen sind nur mit Genehmigung des Verlages möglich.

Bezugsmöglichkeiten:

Bestellungen nehmen entgegen: Für die DDR der Buchhandel und der örtliche Postzeitungsvertrieb. Im Ausland kann die Zeitschrift über den internationalen Buch- und Zeitschriftenhandel bezogen werden, in den sozialistischen Ländern über den zuständigen Postzeitungsvertrieb. Buchhandlungen bestellen bei den bekannten Grossisten in ihrem Land oder bei BUCHEXPORT – Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstraße 16, Leipzig, DDR-7010. Für den Verkauf im Ausland gilt ausschließlich der Preis, der im Zeitschriftenkatalog des Außenhandelsbetriebes BUCHEXPORT genannt ist.

Rezensionsexemplare sowie geschäftliche Mitteilungen nimmt entgegen

Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten (Fortsetzung s. 4. Umschlagseite)

L. Adamcikova und P. Sevcik: Preoscillatory period in the hypophosphite substrate Belousov-Zhabotinskii reaction. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 31. 10. 88).
Kabir-ud-Din, I. A. Khan und M. Shadid: Kinetics and mechanism of the reaction of chromium(III) with sarcosine in aqueous-acid medium. Mit 2 Abb. und 4 Tab. (Eing. 5. 1. 89).
G. Kalyani und K. S. Sastry: Mechanism of anodic oxidation of zirconium in malonic acid. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 11. 1. 89).
P. J. Plath, A. Jourdan und H. Diegruber: Spectroscopic and magnetic properties of nickel-dimethylglyoxime within zeolites – Possible one-dimensional metal-metal bonding –. Mit 8 Abb. und 3 Tab. (Eing. 13. 1. 89).
R. Kerber und H. Kehlen: Vapour-liquid equilibria of alkane + alkanol mixtures. Mit 2 Abb. und 3 Tab. (Eing. 16. 1. 89).
U. S. Rai und K. D. Mandal: Phase diagram and heats of fusion of organic eutectics and addition compounds. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 16. 8. 88, rev. Fass. 17. 1. 89).
R. Gawinecki: Use of the NMR data to establish the conformation of benzylideneaniline derivatives. Mit 2 Tab. (Eing. 18. 1. 89).
L. Kühnemund, H.-J. Heidrich, R. Sabela, L. Stepan und L. Müller: Untersuchungen zur Chlorentwicklung an CeO_2-modifizierten RuO_2/TiO_2-Anoden. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 20. 1. 89).
C. Alonso und J. Gonzalez-Velasco: Oxidation electrocatalytic of glycerol on gold in alkaline medium. Mit 20 Abb. und 3 Tab. (Eing. 17. 6. 88, rev. Fass. 25. 1. 89).
A. L. Kawczynski und M. Misiurewicz: Period adding phenomenon in 1D return maps. Mit 8 Abb. (Eing. 3. 1. 89, rev. Fass. 3. 2. 89).
H. Malchow: Nonlinear ionic reactions and rapid diffusion in a strong applied electric field. Mit 1 Abb. (Eing. 3. 2. 89).
P. Claus, T. Berndt und K. Scherzer: Kinetische Untersuchungen zur Methanolyse von Acetalen. Mit 4 Abb. und 8 Tab. (Eing. 6. 7. 88, rev. Fass. 3. 2. 89).
E. Makrlík: Theory of *p*H effect of aqueous phase of a two immiscible liquid phases system on ion transfer across phase interface under galvanostatic conditions. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 6. 9. 88, rev. Fass. 6. 2. 89).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 849–858

Friedrich-Schiller-University, Department of Chemistry Jena (GDR)

The Electrostatic Part of the Surface Energy of Ionic Crystals in the Vicinity of Polar Faces

II. Reduction of the Surface Energy by Surface Roughening

By E. Müller[1]

With 5 Figures and 1 Table (Received 4th May 1988)

Zusammenfassung

Die hohen elektrostatischen Beiträge zur Oberflächenenergie von Ionenkristallen in der Umgebung starker Polstellen dieser Energie können durch den Abbau lokaler Dipolmomente verringert werden. Das kann durch eine unvollständige Besetzung der obersten Atomlagen erreicht werden. Um zu untersuchen, welche Art der Oberflächenrekonstruktion bezüglich der Verringerung der Oberflächenenergie besonders günstig ist, wird eine Näherungsfunktion für die Oberflächenenergie verwendet, die die Unvollständigkeit nur einiger weniger Koordinationspolyeder aller Oberflächenionen in Betracht zieht. Für die Strukturen von Cäsiumchlorid und Natriumchlorid werden Ergebnisse für beliebige Oberflächenorientierung angegeben. Der Einfluß einer atomaren Oberflächenaufrauhung auf die Wulffsche Konstruktion wird dargestellt.

1. Introduction

In the first part of this paper [1] we derived a simple model in order to estimate the electrostatic part of the surface energy in the vicinity of polar faces of cesium chloride and rock salt structure, considering only surfaces without reconstruction and neglecting surface relaxation processes. The aim of this second part is to test which kind of reconstruction is needed to diminish the high electrostatic contribution to the surface energy in the vicinity of its main poles, due to local dipole moments i.e. how the surface energy is influenced by a periodical surface roughening at an atomic level.

2. Derivation of an approximation function for the electrostatic part of the surface energy of roughened surfaces

The procedure needed for the exact calculations of surface Madelung sums is described in part I [1].—It is known from our own results of surface energy calculations of various structures [2] that the surface Madelung sums $(A_M)_{OF}$ correlate to the number of the absent nearest neighbours $\Delta KZ_1(hkl)$ of the ions of the surface (hkl), divided by their coordination number KZ_1.

This qualitative correlation becomes a more quantitative one if the influence of the following coordination spheres $\Delta KZ_i/KZ_i$ is also considered. Therefore, we decided to introduce the parameters δKZ_i thus characterizing the incompleteness of the i-th co-

[1] Dr. sc. Eberhard Müller, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, WB Physikalische und Oberflächenchemie, Lessingstraße 10, Jena DDR-6900.

ordination sphere of all the M surface ions of the unit mesh

$$\delta KZ_i(hkl) = \frac{R_1^2}{A(hkl)\,KZ_i} \sum_{m=1}^{M} \Delta KZ_{i,m}. \tag{1}$$

In the case of the cubic structures considered here we can express the unit mesh area $A(hkl)$ by $A(hkl) = a_0^2(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$. R_1 is the distance between nearest neighbours.

By means of these parameters an approach such as

$$(A_M)_{OF}(hkl) \sim \sum_{i=1}^{N} a_i \delta KZ_i(hkl) \tag{2}$$

suggests itself. But surprisingly the upper summation limit N may be very small. In the case of non-polar faces of the rock salt structure we achieved a good agreement between exactly calculated values and the values approximated by eq. (2) for $N = 3$, if we determined the coefficients a_i by fitting to three known surface energy values. Bearing in mind the slow convergence of the Madelung sums this result was surprising.

On the other hand it is known [3] that the convergence in the case of 3-dimensional sums becomes better if we consider an electrically neutral cube of the rock salt structure in which the ions on faces, edges, and corners are taken into account with weighted charge factors. Thus, the cube of 27 ions is the simplest one, and indeed we need only three terms to approximate the infinite surface Madelung sum $(A_M)_{OF}$, as well.

Using this model the coefficients a_i should be calculable by

$$a_i = -\frac{g_i}{2} KZ_i \frac{R_1}{R_i} \operatorname{sign}(q_1 q_i), \tag{3}$$

where g_i is a weighting factor of the charge q_i, and R_i is the distance to an ion in the i-th coordination sphere.

If we employ the a_i determined by eq. (3) in eq. (2) we need an additional constant c representing the influence of the further coordination spheres. Their contribution to the surface energy changes only slightly with changes in the orientation (hkl) and the structure of the surface.

If we determine the coefficients a_i by fitting (in the following they will be asterisked to distinguish them from the a_i determined in the way described above) we get somewhat smaller values of the a_i^* than the a_i, since they already contain the influence of the further spheres, and no additional constant is needed.

We designate these approximated sums as $\overline{(A_M)_{OF}}$ and $\overline{(A_M)^*_{OF}}$, respectively.

In the case of other crystal structures another N may be necessary in eq. (2). For instance, if we choose a cube as basis unit of the cesium chloride structure we do not get a good agreement with the correct values, because the cube faces are polar faces in this case. For the CsCl structure $N = 5$ proved to be sufficient.

The essential advantage of the calculation method developed here consists in the possibility to express the parameters $\delta KZ_i(hkl)$ as functions depending on both orientation and structure of the surface, within definite orientation intervals. We determined

these parameters by a computer programme for sequences of surface orientations within the most important crystallographic zones and for definite surface structure types. From the results we conclude inductively the dependence of the δKZ_l on hkl, as you can see in Table 1.

Applying these results to a well-known problem, the surface energies of the zone [010] of the rock salt structure, we get for $h \leqq l$

$$\overline{(A_M)}^*_{OF}(h0l) = (h^2 + l^2)^{-1/2}[a_1^*(h + l)/6 + a_2^*(2h + 4l)/12 + a_3^* l/2]$$
$$= (h^2 + l^2)^{-1/2}[h(a_1^* + a_2^*)/6 + l(a_1^*/6 + a_2^*/3 + a_3^*/2)]$$

and by using the values of the a_i^* ($a_1^* = 1.030$, $a_2^* = -0.688$, $a_3^* = 0.180$) we obtain the known results [3]

$$\overline{(A_M)}^*_{OF}(h0l) = (h^2 + l^2)^{-1/2}[0.0570h + 0.0324l] \tag{4}$$

or with $\varphi = \arctan(h/l)$ and $0 \leqq \varphi \leqq \pi/4$

$$\overline{(A_M)}_{OF}(\varphi) = 0.324 \cos\varphi + 0.0570 \sin\varphi.$$

In contradiction to this known result [3] which was derived by addition of step energies to the surface energy of the dominating terrace plane with an atomically flat structure, our method has the advantage of being applicable to any surface structure, especially to incompletely filled, atomically rough surfaces, since each surface site is considered "individually" by its ΔKZ_l and no "macroscopic" step-, edge-, or corner-energy is needed.

Obviously, such a limited sum of finite terms like eq. (2) can not tend to infinity, and therefore $\overline{(A_M)}_{OF}$ can not exactly represent the surface energie at its poles [1]. Considering the zone CsCl [1$\bar{1}$0] only the strongest poles (001) and (111) appear in the approximated energy function (Fig. 1 b, curve I) forming finite maxima. But the question arises as to the second strongest pole of the zone CsCl [001], for instance, does not cause a maximum at (210) as well (Fig. 1 a, curve I), This pole is caused by ions of the second and the eighth coordination sphere.

But $\overline{(A_M)}_{OF}$ does no include the eighth sphere. Thus, the approximation function does not „feel" this pole.

Of course, it is possible to enlarge N in eq. (2), in order to improve the resolution of the approximated energy function in this manner. But you get an acceptable convergence only for selected values of N. In the case of the structure of rock salt for instance, you have to go from $N = 3$, representing a cube with the edge length a, (lattice constant) to $N = 9$, corresponding to an edge length $2a$. Thus, in the first approximation outlined here $\overline{(A_M)}_{OF}$ shows only a "smeared" and smoothed picture of the real energy function in the case of polar zones. But if we stabilize the surfaces of such an original polar zone by an incomplete filling of surface sites, $\overline{(A_M)}_{OF}$ gives also a good approximation to the surface energy as in the case of non-polar zones.

Table 1. Terms for the calculation of the parameters δKZ_i, characterizing the incompleteness of the i-th coordination sphere of all ions of an unit mesh.
(Besides the terms for the surface structure type I only the terms of the structures II and III, respectively, are listed here in each case giving the lowest surface energy)
Valid for $k \leqq h \leqq l$

Rock salt structure

Type of the surface structure	Conditions of validity	$6\delta KZ_1\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$12\delta KZ_2\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$4\delta KZ_3\sqrt{h^2+k^2+l^2}$
I	$l \leqq h+k$	$h+k+l$	$2h+4l$	$h+k+l$
	$l \geqq h+k$	$h+k+l$	$2h+4l$	$2l$
II/III	–	$h+k+l$	$3h+k+4l$	$2l+h$

Cesium chloride structure

Type of the surface structure	Conditions of validity	$3\delta KZ_1\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ $(=1{,}5\delta KZ_5\sqrt{h^2+k^2+l^2})$	$4{,}5\delta KZ_2\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$9\delta KZ_3\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$9\delta KZ_4\sqrt{h^2+k^2+l^2}$
I	$l \leqq h+k,\ h+l \geqq 3k$	$h+k+l$	$2(h+k+l)$	$4(h+2l)$	$7h+3k+7l$
	$h+l \leqq 3k$	$h+k+l$	$2(h+k+l)$	$4(h+2l)$	$6(h+k+l)$
	$l \geqq h+k,\ l-k \leqq 3h$	$2l$	$2(h+k+l)$	$4(h+2l)$	$2(3h+k+4l)$
	$l-k \geqq 3h$	$2l$	$2(h+k+l)$	$4(h+2l)$	$10l$
II/III	$l \leqq h+k,\ h+l \geqq 3k$	$h+k+l$	$2(h+k+l)$	$3h+k+9l$	$5h+3k+9l$
	$h+l \leqq 3k$	$h+k+l$	$2(h+k+l)$	$2(2h+k+4l)$	$2(2h+3k+4l)$
	$l \geqq h+k,\ l \leqq 2h$	$2l$	$h+k+3l$	$2(2h+k+4l)$	$2(3h+2k+4l)$
	$l \geqq 2h,\ k+l \leqq 3h$	$2l$	$h+k+3l$	$2(2h+k+4l)$	$4h+4k+9l$
	$k+l \geqq 3h,\ 3h \geqq l$	$2l$	$2(2l-h+k)$	$2(5h+3l)$	$4h+4k+9l$
	$l \geqq 3h,\ l-k \leqq 3h$	$2l$	$2(2l-h+k)$	$4(h+2l)$	$4h+4k+9l$
	$l-k \geqq 3h$	$2l$	$2(2l-h+k)$	$4(h+2l)$	$h+3k+10l$

3. Conclusions

By means of the δKZ_i (Table 1) and in the manner described above it is possible to derive mathematically simple expressions like eq. (4) for the $(\overline{A_M})_{OF}(hkl)$

$$(\overline{A_M})_{OF}(hkl) = (B_1 h + B_2 k + B_3 l)/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2},$$

where the B_1 are constants within certain orientation intervals depending on the surface structure.

In this way the curves in Fig. 1a and 1b are calculated. They represent the relative values of the electrostatic part of the surface energies of the two polar zones CsCl [001] and CsCl [1$\bar{1}$0], depending on both orientation and structure of the surface.

A surface structure can be stabilized by a periodical removal of surface ions, if the repelling interactions between surface ions are diminished more effectively than the attractive ones by such a reconstruction. This means that we have to test structure changes, connected with a stronger increase of the δKZ_i in the repelling spheres than in the attractive ones.

The various surface structures considered here are distinguished by Roman numerals and characterized by the following structural features:

The surface structure I corresponds to the atomically flattest terminated surface, i.e. to an ideal cut through the crystal lattice, forming a (1×1) mesh.

Structure II is stabilized by periodical removal of every second ion at the edges of the terrace steps, forming a p (2×1) or a c (2×2) structure.

The structures III are stabilized by periodical removal of every second ion row. The length of these rows are determined by the terrace breadth. If the direction of these rows relative to the step edge is essential for the stability of the surface structure they are distinguished by IIIa and IIIb. Here p (2×1) and c (2×2) meshs are possible, too.

In structure IV the terraces are stabilized as in III, but the terrace breadth and, therefore, also the step height is doubled, so that only one kind of ion forms the uppermost layer, and the sites of this layer are only half filled.

Structure V corresponds to a surface completely faceted by the most stable plane, i.e. by CsCl {110} and NaCl {100}, respectively. The various surface structures are illustrated by the examples of top views of CsCl (510) and CsCl (554) in the Fig. 2 a and 2 b. Circles with the same pattern imply surface ions of the same height normal to the surface.

The plots in the Fig. 1a and 1b allow us to determine in a simple way, for which surfaces (hkl) of both the zones considered here a periodic removal only of those ions in the first surface layer in form of missing row structures is sufficient to diminish the surface energy, and for which surfaces an incomplete filling of even further layers, i.e. a faceting or other coarsening will be necessary.

A generalization of these results is shown in Fig. 3 and 4 for the structures of cesium chloride and rock salt, respectively. A survey of all the surfaces (hkl) is given in the form of stereographic projections, where all the points of the same relative electrostatic

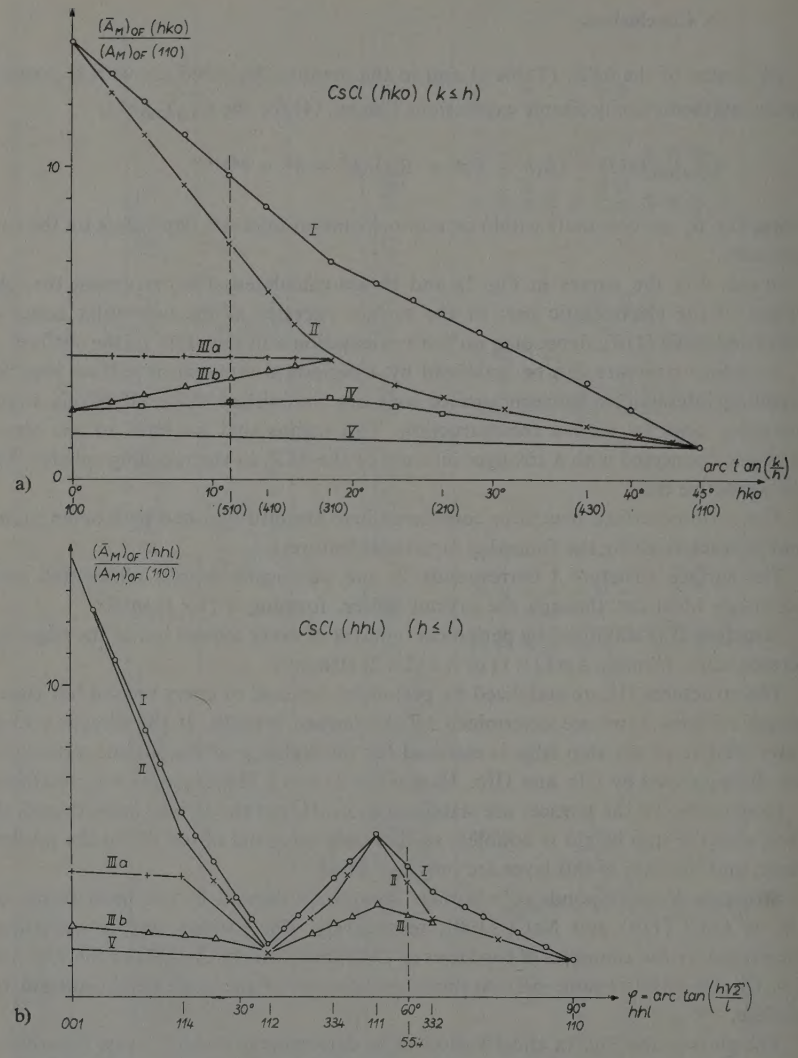


Fig. 1. Approximated curves of the electrostatic part of the relative surface energy function for several types of surface structures (compare the text and Fig. 2)
a) CsCl [001], b) CsCl [1$\bar{1}$0]

surface energy are joined to curves of constant energies. The Fig. 3a and 4a correspond to the structures I. They illustrate the very strong anisotropy of the surface energy of ionic crystals, if the surface are formed by flat cuts through the ideal crystal lattice.

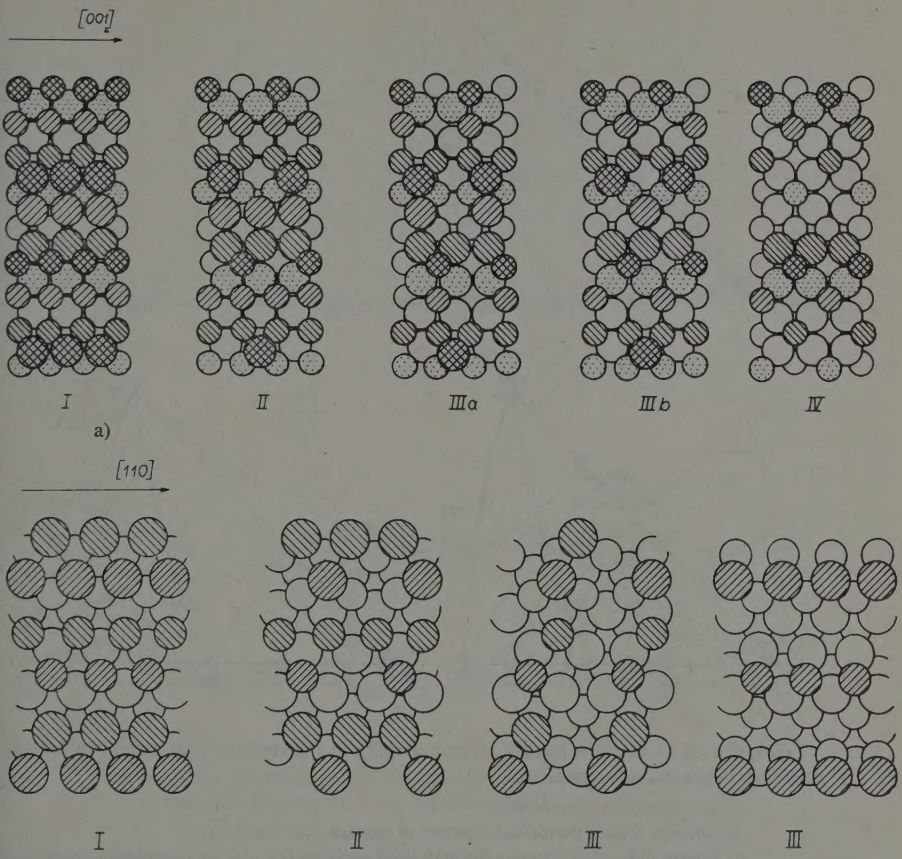


Fig. 2. Illustration of the types of surface structures considered here, represented by top views of

a) CsCl (510), b) CsCl (554)

(Circles with the same pattern mean surface ions of the same height normal to the surface)

In connection with this it is important to remember that these figures only show a smoothed approximation of the surface energy function, neglecting the poles that occured originally. But reference should be made to a paper by PARRY [4] who used the Ewald method to calculate the self potentials of the surface sites on NaCl (100) and (111), and in this way also estimated the surface energy of the polar surface (111). He got about 7 for the ratio σ (111)/σ (100), i.e. a similar value to the value estimated here.

The Fig. 3b and 4b show the surface energy functions after a stabilization of the surfaces by a periodic removal of ions from only the uppermost surface layer, corresponding to the lowest energy of the structures II and III. It is easy to discern that this first sta-

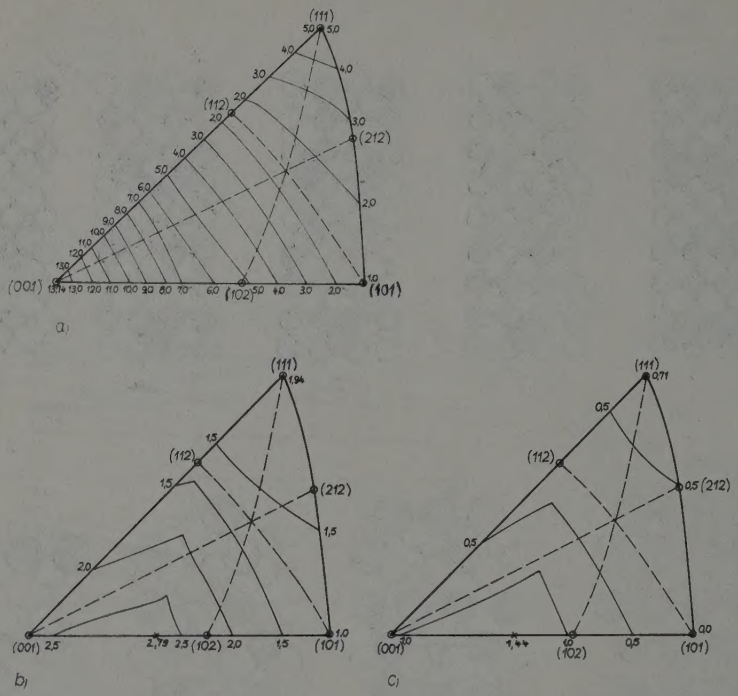


Fig. 3. Curves of constant relative surface energies in the stereographic projection for the cesium chloride structure

a) unreconstructed surfaces

b) surfaces after a periodical removal of surface ions (see text)

c) energy difference between the stabilized surfaces (b) and the completely coarsened surfaces (see text)

bilization step is already connected with a drastic reduction of the anisotropy of the electrostatic surface energy function.

It is necessary to know the surface energies of the completely coarsened surface structures in order to be able to decide, whether a further essential reduction of the surface energy would be possible by an incompletely filling of the deeper surface layers. Using geometric considerations the relative surface energies of the coarsened surface structures are calculable for the rock salt structure by

$$\sigma(hkl)_{\text{coars}}/\sigma(100) = (h + k + l)/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

and for the cesium chloride structure ($l \geqq h \geqq k$) by

$$\sigma(hkl_{\text{coars}})/\sigma(101) = \begin{cases} l\sqrt{2}/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} & (l \geqq h + k) \\ (h + k + l)/\sqrt{2}\,(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} & (l \leqq h + k) \end{cases}$$

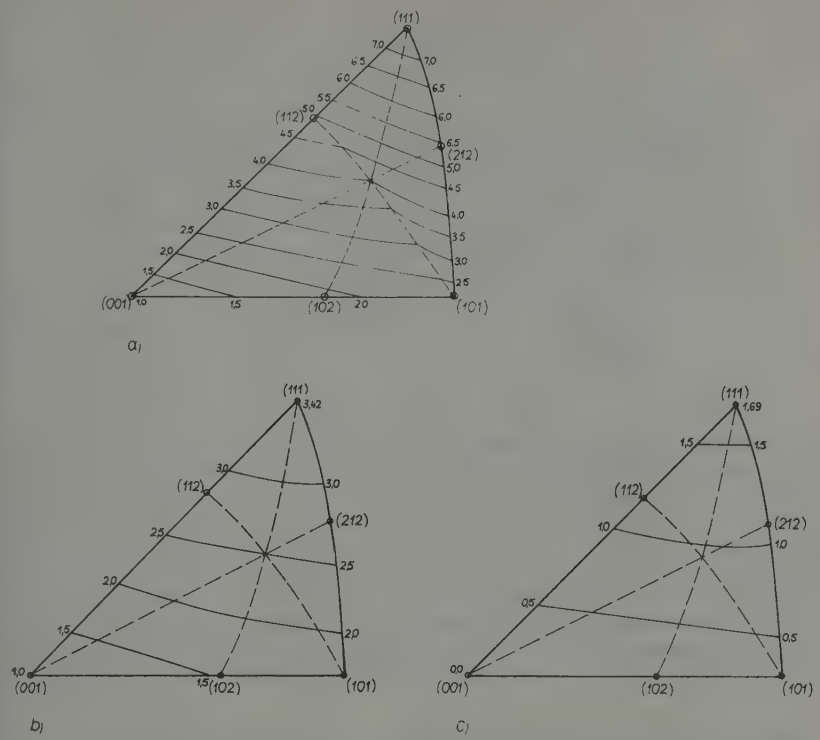


Fig. 4. Curves of constant relative suriface energies in the stereographic projection for the rock salt structure a), b), c): compare Fig. 3

The difference functions of the reduced surface energy functions of the Fig. 3b and 4b, respectively, minus the functions of the coarsened surfaces, are shown in the Fig. 3c and 4c, respectively. These plots reflect for which surfaces (*hkl*) a simple stabilization by an incompletely filled surface layer alone is sufficient, and for which surfaces a further coarsening is necessary in order to diminish the surface energy.

From these results the question arises if there would be an influence on the Wulff construction of the crystal equilibrium shape, if we also permit incompletely filled surfaces. Figure 5 shows the polar plot of the zone CsCl [1$\bar{1}$0] (compare Fig. 1b). The curve 1, marked by crosses, again reflects the extreme anisotropy of the surface structures I. It reveals two different inner cusps: the first at [110], determining the dominating planes of the equilibrium shape, and the second at [112]. The curve 2a marked also by crosses reflects the lowest surface energy of the structures II and III. In order to ensure that the occuring shift of the [112] cusp is true and is not only an artifact of the approximation used here, we determined the curve 2b marked by dots calculating the surface Madelung sums of a few of these structures without approxima-

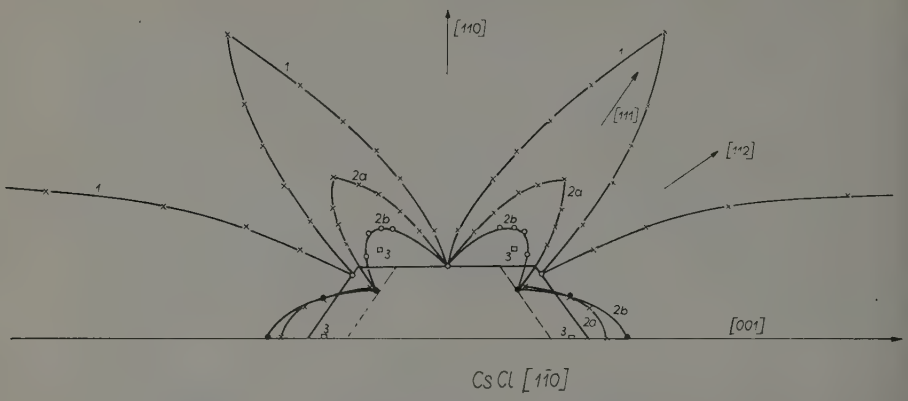


Fig. 5. Polar plot of the Fig. 1 b, illustrating a possible influence of the surface stabilization on the Wulff construction (see text)

tion. Although the maximum at [111] is not so strong as in curve 2 a, the cusps of 2 b agree with those of 2 a.

(The points 3 marked by squares correspond to surfaces incompletely filled in the first and the second ion layers.) Thus, we have to conclude that a change (dashed line) in the equilibrium shape can result, if surface structures occur which are characterized by a periodical removal of surface ions.

References

[1] MÜLLER, E.: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 658.
[2] MÜLLER, E.: Theses B, Jena 1986.
[3] TOSI, M. P.: in Solid State Physics, Eds. F. SEITZ and P. TURNBALL, Vol. 16, New York: Academic Press 1964) p. 1.
[4] PARRY, D. E.: Surf. Sci. **49** (1975) 433.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 859–864

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden und
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

Zur elektrochemischen Reduktion von Braunstein in Lithiumzellen mit aprotischer Elektrolytlösung

Teil 2. XPS-Untersuchungen an Braunsteinelektroden

Von **H.-J. Richter**[1], **K. H. Hallmeier**[2], **W. Schneider** und **K. Wiesener**[1]

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 26. November 1987; in rev. Fassung am 29. Januar 1988)

Abstract

Results obtained in XPS investigations of manganese dioxide cathodes discharged in lithium cells up to different degrees, with increasing degree of discharge show an increase in intensity of the O 1s peak of the corresponding Li—O bonding which in connection with the lithium insertion into manganese dioxide unequivocally indicates the formation of the Li—O bonding. A decrease of the bonding energy of the Mn $2p_{3/2}$ peak with increasing degree of discharge which was theoretically expected because of the reduction Mn(IV) → Mn(III) could not be identified. By this fact it is indicated that the manganese energy levels are lowered by the insertion of Li^+ ions, this counteracts the decrease of the Mn $2p_{3/2}$ bonding energy. With increased discharge degree, the observed increase in the O/Mn atomic number ratio in the surface range registered indicates changes in the manganese dioxide structure during the discharge. By the analysis of Mn $L_{\alpha,\beta}$ X-ray emission bands excited by fluorescence it is clearly pointed out that Mn(IV) is reduced to Mn(III), at least partially.

Einleitung

Mit Hilfe der röntgenstrahlangeregten Photoelektronenspektroskopie (XPS) sollen Aussagen über den Bindungszustand des Mangans in Abhängigkeit von der elektrochemischen Reduktion von Braunstein in Lithiumzellen erzielt werden. Bisher existieren wenige Ergebnisse zur Untersuchung des genannten Problems mittels Photoelektronenspektroskopie. Von Lee u. a. [1] wurden XPS-Untersuchungen an MnO_2-Elektroden, die in wäßriger Elektrolytlösung entladen wurden, durchgeführt. Dabei wurden jedoch wenig aussagekräftige Ergebnisse erhalten, was mit Veränderungen am MnO_2, die nach dem Ausbau der Katode aus der elektrochemischen Zelle und während der XPS-Messung ablaufen, begründet wird.

Die XPS-Photoelektronenspektroskopie stellt eine Oberflächenuntersuchungsmethode dar. Für den vorliegenden Fall kann angenommen werden, daß Oberflächenbereiche bis etwa 10 nm Tiefe erfaßt werden. Alle hier dargelegten Aussagen beziehen sich deshalb nur auf diesen Bereich.

---

[1] Dipl.-Chem. Hans-Jürgen Richter, Dr. rer. nat. Wolfgang Schneider und Prof. Dr. rer. nat. habil. Klaus Wiesener: Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstraße 13, Dresden, DDR-8027.

[2] Dr. rer. nat. K. H. Hallmeier, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Talstraße 35, Leipzig, DDR-7010.

Experimentelles

Die Entladung der MnO_2-Katoden erfolgte rheostatisch ($R = 5{,}6\ k\Omega$ und $R = 15\ k\Omega$) bei 25 °C in Laborzellen mit Li-Anode und einer 1-molaren $LiClO_4$-Lösung in einer Mischung aus Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan. Neben MnO_2 als Aktivmaterial enthielten die Katoden Graphit als Leitzusatz und Polytetrafluorethylen (PTFE) als Bindemittel. Als Braunsteinmaterial wurde ein industriell hergestellter Elektrolytbraunstein (Hoechst AG, Werk Knapsack, BRD) verwendet, der 5 h lang bei 370 °C im Luftstrom getempert wurde. Vor dem Einbau in die Zellen, was in einer Argon-Glovebox bei einem Wassergehalt von 30 ... 100 ppm erfolgte, wurden die Katoden 20 h lang im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C getrocknet.

Nach der Entladung wurden die Katoden aus den Zellen ausgebaut und mit Acetonitril extrahiert, um die Elektrolytlösung zu entfernen.

Der Entladegrad der Katoden wurde als Verhältnis der geflossenen Ladungsmenge zur anhand der Braunsteineinwaage ermittelten theoretischen Ladungsmenge bestimmt.

Die XPS-Untersuchungen erfolgten mit einem VG ESCA 3 Spektrometer unter Verwendung von Al K_α-Strahlung (Vakuum im Probenraum etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Pa). Die Proben wurden auf ein beidseitig klebendes Band als dünne Schicht aufgebracht. Zur Eichung der Bindungsenergie wurde die C 1*s*-Linie des Kontaminationskohlenstoffs verwendet (285,0 eV).

Ergebnisse

In der Tab. 1 sowie in den Abb. 1 bis 3 sind die wichtigsten XPS-Daten und daraus abgeleitete Werte enthalten. Neben Lithium, Mangan und Sauerstoff werden im XPS-Spektrum noch Kohlenstoff (aus Leitzusatz, PTFE sowie Kontaminationskohlenstoff) und Fluor (aus PTFE) bestimmt. Der O 1*s*-Peak kann in zwei Komponenten zerlegt werden, die der O—Mn-Bindung und der O—Li oder O—H-Bindung zugeordnet werden können (Abb. 1). Eine Unterscheidung zwischen den beiden letztgenannten Bindungen ist nicht möglich. Bezüglich des O 1*s*-Peaks sind deutliche Veränderungen in Abhängigkeit vom Entladegrad zu beobachten. Die Intensität des O 1*s*-Peaks der O—Mn-Bindung nimmt mit steigendem Entladegrad ab bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des O 1*s*-Peaks der O—Li-Bindung (der Anteil der O—H-Bindung kann als konstant angenommen werden).

Die theoretisch zu erwartende Abnahme der Bindungsenergie des Mn $2p_{3/2}$-Peaks tritt nicht auf. Es ist im Gegenteil die Tendenz einer Bindungsenergiezunahme zu beobachten.

Ebenfalls nimmt mit steigendem Entladegrad das Atomzahlverhältnis O/Mn zu, wobei hierbei nur der Sauerstoff der O—Mn-Bindung betrachtet wird (Abb. 2).

Ein Vergleich der Daten einer nicht extrahierten und einer mit Acetonitril extrahierten Katodenmischung zeigt keine signifikanten Unterschiede (Tab. 1). Das läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Behandlung mit Actonitril zu keiner chemischen Veränderung des Katodenmaterials führt.

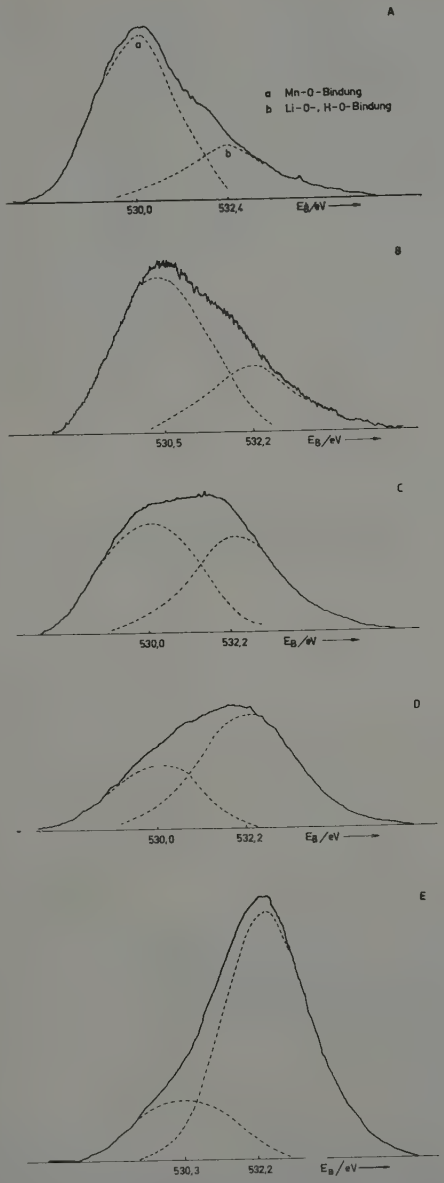


Abb. 1. Darstellung des O 1*s*-Peaks (XPS) in Abhängigkeit vom Entladegrad A: $EG = 0\%$, B: $EG = 9\%$, C: $EG = 31\%$, D: $EG = 63\%$, *E*: $EG = 85\%$

Tabelle 1. Aus XPS-Messungen ermittelte Bindungsenergien E_B (AN – Acetonitril, EG – Entladegrad)

Probencharakterisierung	E_B in eV				
	C[a] 1s	Mn $2p_{3/2}$	Li 1s	F 1s	O 1s
nicht extrahiert:	287,7	642,4	–	690,0	529,9
EG = 0%	293,1	654,0			532,2
mit AN extrahiert:	287,9	642,6	-	690,0	530,0
EG = 0%	293,3	654,2			532,2
EG = 9%	287,6	642,2	55,2	690,0	530,5
	289,9	653,8			532,2
	292,7				
EG = 31%	287,7	642,4	55,2	689,6	530,0
	289,9	653,6			532,2
	292,8				
EG = 63%	288,1	642,1	55,5	689,8	530,0
	289,8	653,9			532,2
	292,8				
EG = 85%	288,0	642,6	55,8	690,0	530,3
	290,4	653,8			532,3

[a] Kohlenstoffspezies funktioneller Gruppen wie Methoxy-, Carbonat- und PTFE

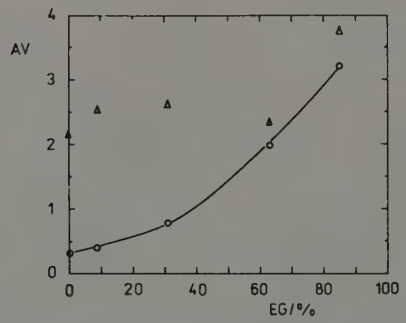


Abb. 2. Atomzahlverhältnisse (AV) in Abhängigkeit vom Entladegrad

○ Verhältnis $\frac{\text{O(Li—O-Bindung)} + \text{O(H—O-Bindung)}}{\text{O(Mn—O-Bindung)}}$

△ Verhältnis $\frac{\text{O(Mn—O-Bindung)}}{\text{Mn}}$

Diskussion

Die Zunahme der der Li—O-Bindung entsprechenden O 1*s*-Peaks weist auf die Li^+-Insertion unter Ausbildung der Lithium-Sauerstoff-Bindung hin. Damit wird mit einer weiteren physikalischen Methode die Li^+-Einlagerung in MnO_2 nachgewiesen, nachdem dies bereits von Ikeda u. a. [2] mittels Atomabsorptionsspektroskopie und Ionenstrahl-

mikroanalyse erfolgte. Eine formale Interpretation der Zunahme des Atomzahlverhältnisses O/Mn mit steigendem Entladegrad würde auf eine Zunahme des Oxydationsgrades von Mangan hindeuten. Das ist aber aufgrund der elektrochemischen Vorgänge nicht möglich. Die Zunahme des O/Mn-Verhältnisses kann dahingehend diskutiert werden, daß während der Entladung eine Umordnung der Sauerstoffatome im Festkörpergitter erfolgt, was offenbar mit einer Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im erfaßten Oberflächenbereich verbunden ist. Das ist ein indirekter Hinweis auf die von anderen Autoren [3, 4] und von uns [5] diskutierte Umwandlung der Mn_2O-Struktur während der Entladung in Lithiumzellen.

Eine zweite, ebenfalls auf eine Strukturumwandlung hindeutende Interpretationsmöglichkeit besteht in folgendem: Kommt es während der Mn_2O-Reduktion zu einer Umwandlung des MnO_2-Gitters, so können sich die Mn—O-Bindungsabstände ver-

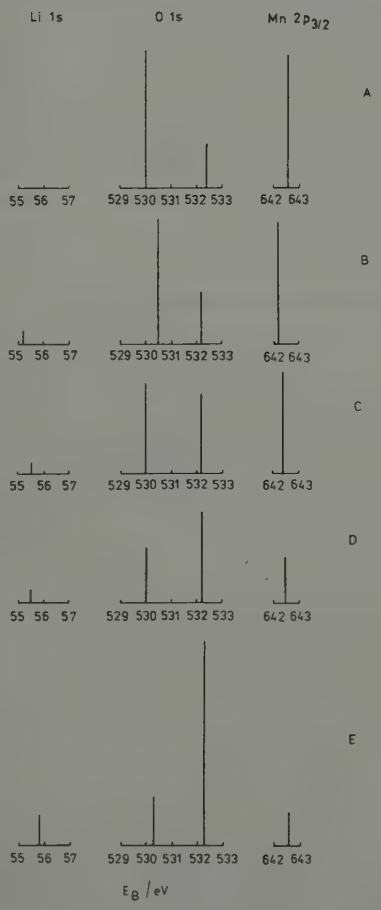


Abb. 3.
Stichdiagramme zur Veranschaulichung von Lage und Intensität der Li 1*s*, O 1*s* und Mn $2p_{3/2}$-Bindungsenergien (XPS) in Abhängigkeit vom Entladegrad. Der Li 1*s*-Peak ist gegenüber den anderen Peaks auf das Zehnfache vergrößert dargestellt. Die Umrechnung der (auf jeweils 100%) normierten integralen Intensitäten erfolgt mit Hilfe von Empfindlichkeitsfaktoren [8].
A: $EG = 0\%$, B: $EG = 9\%$, C: $EG = 31\%$, D: $EG = 63\%$, E: $EG = 85\%$

kürzen (bei einer Reduktion in homogener Phase wäre dies nicht der Fall, es käme zu einer Aufweitung des Gitters). Bei der angewandten Untersuchungsmethode besteht die Möglichkeit, daß die sich um das Manganatom befindlichen Sauerstoffatome in der zweiten Koordinationssphäre mit erfaßt werden, was sich ebenfalls in einer Erhöhung des O 1*s*-Peaks der O—Mn-Bindung im Vergleich zum Mn $2p_{3/2}$-Peak äußern kann.

Bemerkenswert ist, daß bei XPS-Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von V_2O_5 in Lithiumzellen ein ähnlicher Effekt (Erhöhung des O/V-Verhältnisses) festgestellt wurde [6]. Die Tatsache, daß die Bindungsenergie des Mn $2p_{3/2}$-Peaks mit steigendem Entladegrad nicht abnimmt, muß mit der Li^+-Insertion begründet werden. Durch die Einlagerung positiver Ladungen werden die Energieniveaus des Mangans gesenkt, was der Abnahme der Mn $2p_{3/2}$-Bindungsenergie entgegen wirkt. Dieselben Proben wurden auch mittels Rötgenspektroskopie untersucht [7]. Dabei konnte anhand des steigenden Intensitätsverhältnisses der Mn L_β-/Mn L_α-Röntgenemmissionsbanden eindeutig nachgewiesen werden, daß Mn(V) zu Mn(III) reduziert wird, und somit die XPS-Daten in der hier dargestellten Weise zu interpretieren sind.

Schrifttum

[1] Lee, C. H., E. Yeager und B. D. Cahan: Optical and ESCA Studies of the MnO_2-Electrode. Manganese Dioxide Symp. Vol. 1, Cleveland 1975, S. 349.

[2] Ikeda, H., T. Soito und H. Tamura: Manganese Dioxide as Cathodes for Lithium Batteries. Manganese Dioxide Symp. Vol. 1, Cleveland 1975, S. 384.

[3] Nardi, J. C.: Characterisation of the Li/MnO_2 Multistep Discharge. J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 1787.

[4] Burns, R. G.: Mechanism of the Lithium Insertion into Electrolytic Manganese Dioxide. Battery Material Symp. Vol. 2, Graz 1985, S. 181.

[5] Richter, H.-J., U. Hanisch, W. Schneider, K. Wiesener, K. Kleinstück und R. Tobisch: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 793.

[6] Wiesener, K., W. Schneider, D. Ilić, E. Steger, K. H. Hallmeier und E. Brackmann: J. Power Sources **20** (1987) 157.

[7] Hallmeier, K. H., K. Fritsche, A. Meisel, H.-J. Richter und W. Schneider: J. Electron Spectr. **46** (1988) 179.

[8] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie Minn., 1979.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 865–875

Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen

Quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

VII. Zum Struktureinfluß auf die wäßrige Löslichkeit von Alkoholen der allgemeinen Form $C_nH_{2n+1}OH$. 3. Teil[1]

Von **C.-R. Kramer**[2]

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 16. Februar 1988)

Abstract

The quantitative influence of structure in aqueous solubility was studied on the basis of the molal solubilities of 70 alcohols of the general formula HOC_nH_{2n+1} with 4 to 10 carbon atoms in the alkyl group.

On the basis of fundamental ideas of influence of structure on solubility equilibriums developed by Hall et al., Kier and Hall and Kramer, several corresponding mathematical terms were derived ($r = 0.9934$–0.994). The terms indicate, that the influence of structure can be essentially attributed to four direct structural parameters (moleculare connectivity χ, number of the carbon atoms of the alkyl groups n^c, quality of the α-carbon atom (normal, iso, secondary, ternary) and degree of branching VG.

Einleitung

Von den meisten Autoren wurden zur Beschreibung der quantitativen Beeinflussungen der Lösungs- und Mischungsgleichgewichte von Stoffklassen makroskopische Molekülparameter wie Parachor [2], Molvolumen [3, 4], Molekül- oder Gruppenoberfläche [5–11], Molekülbindung [12] und Verteilungskoeffizienten für das System n-Octanol/Wasser [13], die nur indirekt als Strukturparameter anzusehen sind, herangezogen. Von den Versuchen, die Löslichkeit mit Hilfe direkter Strukturparameter zu beschreiben, sind insbesondere folgende Modelle [1, 6, 14–17] hervorzuheben.

Hall und Mitarb. [14] bzw. Kier und Hall [15] benutzten als Strukturparameter zur Beschreibung des quantitativen Einflusses der Struktur auf die Löslichkeit monofunktioneller Alkohole und von Estern mit gesättigten Kohlenwasserstoffgruppen als Alkylreste die molekularen Konnektivitäten χ erster Ordnung ($^1\chi$) nach Randic [18], die besonders einfach aus der Molekülstruktur gemäß Gl. (1), in der δ_i bzw. δ_j für die Bindigkeit zweier benachbarter Atome bei Nichtberücksichtigung von Bindungen zu Wasserstoffatomen stehen.

$$\chi = {}^1\chi = \sum C_{ij} = \sum_s (\delta_i \delta_j)_s^{-1/2}, \tag{1}$$

$$\delta^v = Z^v - h. \tag{1.1}$$

[1] 2. Teil siehe [1].

[2] Prof. Dr. sc. nat. Claus-Rüdiger Kramer, Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen, PSF 763, Halle (Saale), DDR-4002.

Für eine Serie von 48 monofunktionellen Alkoholen mit vier bis neun Kohlenstoffatomen im Alkylrest wurde beispielsweise die hochsignifikante einfache Löslichkeitsbeziehung Gl. (2.1) gemäß [19] gefunden.

$$-\lg\{S\} = 1{,}133\chi - 2{,}831 \qquad (2.1)$$

$$n = 48 \qquad r = 0{,}976 \qquad s = 0{,}447.$$

Durch eine veränderte Interpretation der Zahl δ_i als δ_i^v entsprechend Gl. (1.1), in der Z^v der Anzahl der Valenzelektronen und h der Anzahl der gebundenen Wasserstoffatome des betrachteten Heteroatoms (N, O) entsprechen, können nach [15, 19] modifizierte Konnektivitäten χ^v bestimmt werden.

$$-\lg\{S\} = 4{,}025\chi - 2{,}883\chi^v - 3{,}791$$
$$n = 48 \qquad r = 0{,}988 \qquad s = 0{,}317 \qquad (3)$$

Die Gl. (3) zeigt als Beispiel für die gleiche Stichprobe von Alkoholen wie Gl. (2.1), daß bei Einbeziehung der χ^v-Daten in die Korrelations-, Regressionsanalyse möglicher Löslichkeitsbeziehungen bessere Resultate erreicht werden können.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Struktureinflüsse von C_nH_{2n+1}-Gruppen auf die Wasserlöslichkeit monofunktioneller Alkohole, das in guter Näherung die strukturdeterminierten Änderungen der Sättigungs- und Löslichkeitsgleichgewichte flüssiger und fester Alkohole mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen im Alkylrest auf die Konstitution der C_nH_{2n+1}-Gruppen zurückführt, wurde in der 2. Mitteilung dieser Serie [1] vorgestellt.

Nach diesem Modell sind die Struktureinflüsse durch additive Strukturfragmentkonstanten k_s, die modellgemäß einfachen ganzen Zahlen (0, 1, 2, 3 usw.) entsprechen, nach Gl. (4) beschreibbar.

$$-\lg\{S\} = 0{,}1032\sum k_s + b, \qquad (4)$$

$$\sum k_s = 4n^c - \sum k_s^* = 4n^c - [(2^{n^R} - 1) + (n^E - n^{Me}) + n^{\alpha\text{-}CH_2}]. \qquad (4.1)$$

Im Term $\sum k_s$ sind gemäß Gl. (4.1) als direkte Strukturparameter die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen n^c, die Anzahl von Alkylgrupppierungen am α-Kohlenstoffatom n^R gemäß $(2^{n^R} - 1)$ und die Anzahl der wirksamen Kettenenden $n_E^{\omega E}$, die aus der Differenz der Gesamtzahl aller Verzweigungen n^E und der Anzahl der Methylgruppen n^{Me} bestimmt werden können, von ausschlaggebender Bedeutung. Der Term $n^{\alpha\text{-}CH_2}$, der entsprechend der Anwesenheit einer α-CH_2-Gruppe die Werte null oder eins annehmen kann, stellt nur ein Korrekturterm für iso-Alkylgruppen dar. Die b-Werte in Gl. (4) korrelieren mit den Konstitutionsdaten der normalen Alkohole entsprechend Gl. (4.2).

$$b = 0{,}04844\,(4n^c - 2^{n^R} - 1)_{n\text{-Alkyl}} - 2{,}3006. \qquad (4.2)$$

Die Gl. (4.3) illustriert, daß die nach diesem Struktur-Beziehungs-Modell berechneten Löslichkeiten von Alkoholen der allgemeinen Form HOC_nH_{2n+1} ($4 \leqq n \leqq 10$) mit Literaturdaten gut übereinstimmen.

$$-\lg \{S\}_{\text{Lit.}} = -0{,}9797 \lg \{S\}_{\text{calc.}} + 0{,}0312 \qquad (4.3)$$
$$n = 70 \qquad r = 0{,}992 \qquad s = 0{,}1094$$

Von gleicher Güte sind quantitative Struktur-Löslichkeits-Beziehungen von AMIDON und Mitarb. [16, 17], die als Strukturparameter spezifische Kohlenwasserstoffgruppen-Verzweigungs-Indizes (HYB), funktionelle Gruppen-Verzweigungs-Indizes (FGB) und funktionelle Gruppenindizes (FGI) bzw. Kohlenwasserstoffgruppen-Oberflächen-Bereiche (HYSA), funktionelle Gruppen-Oberflächen-Bereiche (FGSA) und funktionelle Gruppenindizes (FGI) für ihre Regressionsanalysen nutzen und für die Löslichkeiten von 12 Kohlenwasserstoffen, 83 Alkoholen, 39 Ethern, 47 Ketonen und Aldehyden, 69 Estern, 23 Säuren und 22 Olefinen jeweils hochsignifikante Regressionsbeziehungen mit Regressionskonstanten im Bereich von 0,976 bis 0,998 fanden.

In Weiterführung unserer Untersuchungen werden auf der Grundlage der Löslichkeits-Beziehungs-Modelle von HALL und Mitarb. bzw. von KIER und HALL [4, 18, 19], Gln. (1) bis (3) und von KRAMER [1], Gln. (4) bis (4.3), in dieser Mitteilung verfeinerte Modelle für den quantitativen Struktureinfluß gesättigter Kohlenwasserstoffgruppen mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen auf die Lösungs- und Sättigungsgleichgewichte fester und flüssiger monofunktioneller Alkohole vorgestellt und diskutiert.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Untersuchungen zur Verfeinerung eines Löslichkeits-Beziehungs-Modells für den quantitativen Einfluß von C_nH_{2n+1}-Gruppen mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen auf die wäßrige Löslichkeit monofunktioneller Alkohole wurden alle bekannten Löslichkeitsdaten entsprechend Tab. 1 nach einer Zusammenstellung nach [1] genutzt. In Näherung wurden aus praktischen Gründen unter dem Löslichkeitsparameter $-\lg \{S\}$ alle negativen Logarithmen der molalen Löslichkeiten der bei 298 K festen als auch die Mischungsgleichgewichte der wasserreichen Phasen der bei 298 K und Normaldruck flüssigen Alkohole zusammengefaßt ($[S]$ = mol l^{-1} H_2O).

Eine Überprüfung des von HALL und Mitarb. [14] bzw. von KIER und HALL [15, 19] vorgeschlagenen Löslichkeits-Beziehungs-Modells für die wäßrige Löslichkeit der Alkohole zeigt die Abb. 1 in Form einer Auftragung der Löslichkeitsparameter $-\lg \{S\}$ in Abhängigkeit der molekularen Konnektivitäten der Alkylgruppen.

Für die erweiterte Stichprobe ($n = 70$) wurde die Beziehung Gl. (2.1.1), die im wesentlichen mit der Gl. (2.1) für eine kleinere Stichprobe ($n = 48$) übereinstimmt, gefunden.

$$-\lg \{S\} = 1{,}1545\,4\chi - 2{,}8975 \qquad (2.1.1)$$
$$n = 70 \qquad r = 0{,}979 \qquad s = 0{,}1767$$

Obwohl es sich um einen hochsignifikanten Zusammenhang handelt ($r = 0{,}979$), zeigt Abb. 1, daß von der Funktion Gl. (2.1.1), in Abb. 1 Graph A (– · – · –), systema-

Tabelle 1. Berechnete und der Literatur entnommene Löslichkeitsparameter $-\lg\{S\}$ monofunktioneller Alkohole sowie molekulare Konnektivitäten χ und scheinbare Größen SG von Alkylgruppen (C_nH_{2n+1}) zur Berechnung der Löslichkeitsparameter

Nr.	Substituent[1]	χ[2]	$-\lg\{S\}_{calc.}$[3]	SG[4]	$-\lg\{S\}_{calc.}$[5]	SG[6]	$-\lg\{S\}_{calc.}$[7]	$-\lg\{S\}_{calc.}$[8]	$\Delta\lg\{S\}$[9]	$-\lg\{S\}_{Lit.}$[10]
1	Bu^n	2,414	−0,1104	16	−0,0125	16	−0,0396	−0,026	0	−0,026
2	CH_2Pr^i	2,269	−0,2778	16	−0,0898	16	−0,0863	−0,0743	−0,0237	−0,098
3	CHMeEt	2,269	−0,2778	14	−0,2515	14	−0,3056	−0,2966	0,0116	−0,285
4	Am^n	2,914	0,4669	20	0,5772	20	0,5597	0,5851	0,0069	0,592
5	$C_2H_4Pr^i$	2,769	0,2995	20	0,5000	20	0,5130	0,5368	−0,0298	0,507
6	$CH_2CHMeEt$	2,808	0,3445	19	0,4398	19	0,4160	0,4387	0,0213	0,460
7	CH_2Bu^t	2,561	0,0593	20	0,3891	20	0,4461	0,4674	0,0814	0,386
8	$CHMePr^n$	2,769	0,2995	18	0,3383	18	0,2938	0,3146	−0,0386	0,276
9	$CHMePr^i$	2,641	0,1517	17	0,1892	17	0,1430	0,1826	0,0152	0,176
10	$CHEt_2$	2,807	0,3445	17	0,2776	17	0,1965	0,2161	−0,0051	0,211
11	CMe_2Et	2,561	0,0593	14	−0,0959	15	−0,1019	−0,0881	−0,0589	−0,147
12	Hex^n	3,414	1,0441	24	1,1669	24	1,1591	1,1962	0,0158	1,212
13	$C_3H_6Pr^i$	3,269	0,8767	24	1,0897	24	1,1124	1,1478	−0,1569	0,991
14	$C_2H_4Bu^t$	3,061	0,6366	24	0,9789	24	1,0454	1,0786	0,0464	1,125
15	CH_2CHEt_2	3,346	0,9656	22	0,9691	22	0,9180	0,9513	0,2587	1,210
16	$CHMeBu^n$	3,269	0,8767	22	0,9281	22	0,8932	0,9257	−0,0587	0,867
17	$CHMeCH_2Pr^i$	3,124	0,7093	21	0,7700	21	0,7369	0,7662	0,0208	0,787
18	CHMeCHMeEt	3,179	0,7728	20	0,7184	20	0,6450	0,6734	0,0396	0,713
19	$CHMeBu^t$	2,943	0,5003	20	0,5926	20	0,5691	0,5948	0,0182	0,613
20	$CHEtPr^n$	3,307	0,9206	21	0,8674	21	0,7958	0,8272	−0,0322	0,795
21	$CHEtPr^i$	3,179	0,7728	20	0,7184	20	0,6450	0,6734	0,0236	0,697
22	CMe_2Pr^n	3,061	0,6366	18	0,4939	19	0,4974	0,5230	−0,0380	0,485
23	CMe_2Pr^i	2,943	0,5003	17	0,3501	18	0,3499	0,3726	−0,0026	0,370
24	$CMeEt_2$	3,122	0,7070	17	0,4455	18	0,4075	0,4322	−0,0712	0,361
25	Hep^n	3,914	1,6214	28	1,7567	28	1,7584	1,8073	0,0017	1,809
26	$CHEtBu^n$	3,807	1,4979	25	1,4572	25	1,3952	1,4383	−0,0513	1,387
27	$CHEtBu^t$	3,481	1,1215	23	1,1218	23	1,0710	1,1074	0,0406	1,148
28	$CHPr^n_2$	3,807	1,4979	25	1,4572	25	1,3951	1,4383	−0,0503	1,388
29	$CHPr^i_2$	3,552	1,2035	23	1,1596	23	1,0939	1,1311	0,0859	1,217
30	CMe_2Bu^n	3,561	1,2139	22	1,0836	23	1,0968	1,1341	−0,0601	1,074

31	$CMe_2CH_2Pr^i$	3,416	1,0464	21	0,9255	22	0,9405	0,9747	−0,0427	0,932
32	$CMe_2CHMeEt$	3,481	1,1215	20	0,8793	21	0,8518	0,8852	−0,0142	0,871
33	$CMeEtPr^n$	3,622	1,2843	21	1,0353	22	1,0068	1,0433	−0,0593	0,984
34	$CMeEtPr^i$	3,504	1,1480	20	0,8915	21	0,8592	0,8929	−0,0499	0,843
35	CEt_3	3,683	1,3547	20	0,9870	21	0,9169	0,9526	−0,1206	0,832
36	Oct^n	4,414	2,1987	32	2,3465	32	2,3578	2,4184	−0,0754	2,343
37	$C_5H_{10}Pr^i$	4,269	2,0313	32	2,2692	32	2,3111	2,3701	−0,0671	2,303
38	$C_4H_8CHMeEt$	4,307	2,0751	31	2,2086	31	2,2137	2,2717	−0,0097	2,262
39	$C_3H_6CHMePr^n$	4,307	2,0751	31	2,2086	31	2,2137	2,2717	0,0063	2,278
40	$C_2H_4CHMeBu^n$	4,307	2,0751	31	2,2086	31	2,2137	2,2717	−0,0647	2,207
41	$CH_2CHMeAm^n$	4,307	2,0751	31	2,2086	31	2,2137	2,2717	−0,0157	2,256
42	$CH_2CHEtBu^n$	4,346	2,1202	30	2,1485	30	2,1167	2,1736	−0,0036	2,170
43	$CHMeHex^n$	4,269	2,0313	30	2,1075	30	2,0919	2,1479	−0,0609	2,087
44	$CHMeC_3H_6Pr^i$	4,124	1,8639	29	1,9494	29	1,9356	1,9884	0,0536	2,042
45	$CHMeC_2H_4CHMeEt$	4,162	1,9077	28	1,8888	28	1,8382	1,8900	0,0100	1,900
46	$CHMeCH_2CHMePr^n$	4,162	1,9077	28	1,8888	28	1,8382	1,8900	−0,0130	1,877
47	$CHMeCHMeBu^n$	4,179	1,9274	28	1,8979	28	1,8437	1,8957	0,1613	2,057
48	$CHEtAm^n$	4,307	2,0751	29	2,0470	29	1,9945	2,0494	−0,0324	2,017
49	$CHEtC_2H_4Pr^i$	4,162	1,9077	28	1,8888	28	1,8382	1,8900	0,0340	1,924
50	$CHEtCH_2CHMeEt$	4,200	1,9516	27	1,8282	27	1,7409	1,7916	0,0684	1,860
51	$CHEtCHMePr^n$	4,217	1,9712	27	1,8373	27	1,7464	1,7972	0,1648	1,962
52	$CHPr^nBu^n$	4,307	2,0751	29	2,0470	29	1,9945	2,0494	−0,0164	2,033
53	$CHPr^nCH_2Pr^i$	4,162	1,9077	28	1,8888	28	1,8382	1,8900	0,0170	1,907
54	$CHPr^nCHMeEt$	4,217	1,9712	27	1,8373	27	1,7464	1,7972	0,0428	1,840
55	$CHPr^iBu^n$	4,179	1,9274	28	1,8979	28	1,8437	1,8957	−0,0837	1,812
56	CMe_2Am^n	4,061	1,7911	26	1,6733	27	1,6961	1,7452	−0,0482	1,697
57	$CMeEtBu^n$	4,122	1,8616	25	1,6250	26	1,6062	1,6544	0,0806	1,735
58	$CMeEtBu^t$	3,811	1,5025	23	1,2976	24	1,2869	1,3286	−0,0556	1,273
59	$CMePr^n_2$	4,122	1,8616	25	1,6733	26	1,6062	1,6544	−0,0674	1,587
60	Non^n	4,914	2,7759	36	2,9363	36	2,9571	3,0295	−0,0295	3,000
61	$C_6H_{12}Pr^i$	4,769	2,6085	36	2,8590	36	2,9104	2,9812	−0,4862	2,495
62	$C_2H_4CHMeCH_2Bu^t$	4,454	2,2449	33	2,4486	33	2,4802	2,5803	−0,0753	2,505
63	$CHMeHep^n$	4,769	2,6085	34	2,6973	34	2,6912	2,7590	−0,0140	2,745

Fußnoten vgl. S. 870

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Substituent[1]	χ^2	$-\lg\{S\}_{calc.}$[3]	SG[4]	$-\lg\{S\}_{calc.}$[5]	SG[6]	$-\lg\{2\}_{calc.}$[7]	$-\lg\{2\}_{calc.}$[8]	$\Delta\lg\{2\}$[9]	$-\lg\{2\}_{Lit.}$[10]
64	$CHEtHex^n$	4,807	2,6524	33	2,7175	33	2,5939	2,6606	−0,0026	2,658
65	$CHPr^nAm^n$	4,807	2,6524	33	2,7175	33	2,5939	2,6606	−0,0756	2,585
66	$CHBu^n_2$	4,807	2,6524	33	2,7175	33	2,5939	2,6980	−0,2030	2,495
67	$CHPr^iC_2H_4Pr^i$	4,517	2,3176	31	2,3205	31	2,2813	2,3791	0,1299	2,509
68	$CH(CHMeEt)_2$	4,629	2,4469	29	2,2185	29	2,0982	2,1942	0,1068	2,301
69	CEt_2Bu^n	4,683	2,5092	28	2,1664	29	2,1156	2,2122	0,2078	2,420
70	Dec^n	5,414	3,3532	40	3,5260	40	3,5565	3,6780	−0,2800	3,398

[1] Die Ordnung der Substituenten erfolgte nach Anzahl der Kohlenstoffatome, bei gleicher Kohlenstoffanzahl nach Anzahl der Wasserstoffatome in 2-, 3-, 4-Position usw. Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr^n = n-Propyl, Pr^i = iso-Propyl, Bu^n = n-Butyl, Bu^t = tert-Butyl, Am^n = n-Amyl, Hex^n = n-Hexyl, Hep^n = n-Heptyl, Oct^n = n-Octyl, Non^n = n-Nonyl, Dec^n = n-Decyl

[2] χ = molekulare Konnektivität gemäß Gl. (1) nach RANDIC [18]

[3] Berechnete Löslichkeitsdaten ($-\lg\{S\}$ = negativer dekadischer Logarithmus der molalen Löslichkeiten und Mischungsgleichgewichte, $[S]$ = mol $l^{-1}H_2O$) nach Gl. (2.1.1)

[4] SG = Maß der scheinbaren Substituentengröße nach Gln. (5), (5.1), (5.1.1.1) und (5.1.2)

[5] Nach Gln. (6.1), (5.1), (5.1.1.2), (5.1.2) und (5) bestimmte Löslichkeitsparameter $-\lg\{S\}$

[6] Scheinbare Alkylgruppengröße SG gemäß den Gln. (5), (5.1), (5.1.1.2) und (5.1.2)

[7] Löslichkeiten $-\lg\{S\}_{calc.}$ nach Gln. (6.2), (5), (5.1), (5.1.1.2) und (5.1.2)

[8] Nach Gln. (6.3), (5), (5.1), (5.1.1.2) und (5.1.2) abgeschätzte Löslichkeiten $-\lg\{S\}$

[9] Streuwerte gemäß $\Delta\lg\{S\} = -\lg\{S\}_{Lit.} - \lg\{S\}_{calc.}$ [Gl. (6.3)]

[10] Experimentell bestimmte Löslichkeitsparameter nach einer Zusammenstellung nach [1]

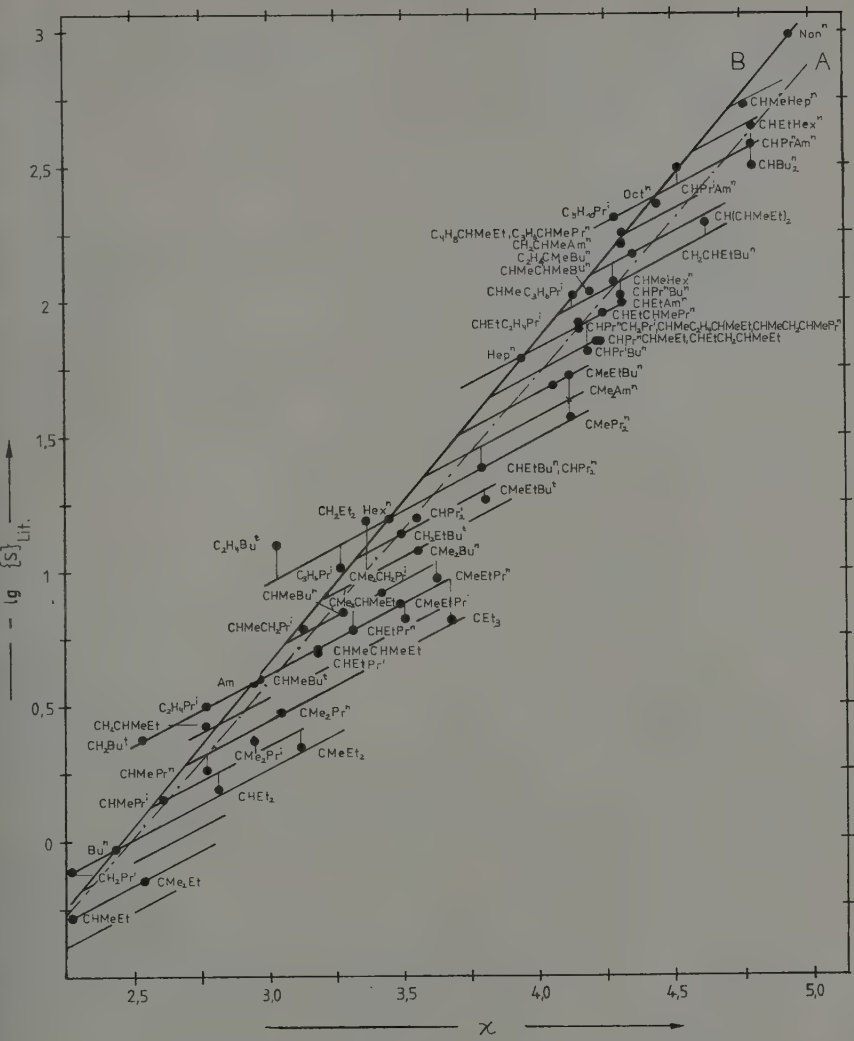


Abb. 1. Beziehungen zwischen den Logarithmen der molalen Löslichkeiten monofunktionaler Alkohole HOC_nH_{2n+1} $-\lg\{S\}$ und der molekularen Konnektivität χ
A (– · – · –): Funktionsgerade Gl. (2.1.1)
B (——): Korrelationsgerade für *n*-Alkohole gemäß Gl. (2.2.1)

tische, strukturdeterminierte Abweichungen auftreten. Besonders augenfällig wird dies für die Punkte von $C_nH_{2n}Bu^t$-Gruppen und allgemein für tertiäre Alkylreste. Gleichzeitig veranschaulicht der Graph B in Abb. 1 am Beispiel der *n*-Alkohole, daß zwischen den Löslichkeiten homologer Reihen innerhalb der Stoffklasse der mono-

funktionellen Alkohole und den molekularen Konnektivitäten χ einfache lineare Zusammenhänge [Gl. (2.2) bzw. (2.2.1)] bestehen, wobei konstante Anstiege a ($a = 1{,}1989$) und strukturdeterminierte, variable Absolutglieder b_i zu beobachten sind.

$$-\lg \{S\}_{\text{homo. Reihe}} = a\chi + b_i, \tag{2.2}$$

$$-\lg \{S\}_{n\text{-Alkohole}} = 1{,}1989\chi - 2{,}9043,$$
$$n = 6 \qquad r = 0{,}9973 \qquad s = 0{,}0262. \tag{2.2.1}$$

Daraus ist zu schlußfolgern, daß die Gln. (2.1) bzw. (2.1.1) nur grobe Näherungen des Struktur-Löslichkeits-Zusammenhanges der Alkohole darstellen und daß der molekularen Konnektivität in einem solchen Zusammenhang eine größere Bedeutung zukommen muß.

Im Zusammenhang mit den guten Ergebnissen ($r = 0{,}992$) des Struktur-Löslichkeits-Modells, Gln. (4) bis (4.3), kann davon ausgegangen werden, daß die b_i-Werte durch die scheinbare Alkylgruppengröße (SG), die sich aus der Differenz der Anzahl der Kohlenstoffatome n^c der C_nH_{2n+1}-Gruppierungen und einen strukturdeterminierten additiven Term k_{SG} nach Gl. (5) ergibt, bestimmt werden.

$$SG = 4n^c - \sum k_{SG}. \tag{5}$$

Solch ein denkbarer Struktureinfluß auf die Löslichkeit entsprechend Gl. (6) wird in Abb. 1 illustriert.

$$-\lg \{S\} = m\chi + nSG + b_0. \tag{6}$$

Das in Abb. 1 veranschaulichte Modell geht davon aus, daß für alle Alkohole mit gleichen SG-Werten die $-\lg \{S\}$-Daten mit den molekularen Konnektivitäten der Alkylgruppen im Sinne der Gl. (6.0.1) mit gleichem Anstieg m korrelieren und die c_i-Werte wiederum über Gl. (6.0.2) mit den SG-Konstanten verknüpft sind.

$$-\lg \{S\}_{(SG=\text{const.})} = m\chi + c_i, \tag{6.0.1}$$

$$c_i = nSG + b_0. \tag{6.0.2}$$

Die Abb. 1 zeigt für Serien von Alkoholen mit gleichen SG-Werten die entsprechenden Terme nach Gl. (6.0.1). Durch empirische Auswertung wurden für den Term $\sum k_{SG}$ in Gl. (5) die Zusammenhänge (5.1) bis (5.1.2) gefunden.

$$\sum k_{SG} = Q_\alpha + VG, \tag{5.1}$$

$$Q_\alpha = {}^3/_2\,(n_2^{\mathrm{R}} - 1)(n_2^{\mathrm{R}} - 2) + (n_2^{\mathrm{R}} - 1), \tag{5.1.1.1}$$

$$Q_\alpha = (2 - n_2^{\mathrm{H}})^2, \tag{5.1.1.2}$$

$$VG = \sum n^{\text{Ketten } \alpha\omega_l} \cdot n^{\text{Verzw. } \alpha\omega_l} - n^{\mathrm{Me}}. \tag{5.1.2}$$

Die Gl. (5.1) verdeutlicht, daß der Term $\sum k_{SG}$ sich aus zwei Teiltermen zusammensetzt. Die erste Größe Q_α quantifiziert die Qualität des α-Kohlenstoffatoms. Dafür

wurden empirisch die beiden Ausdrücke (5.1.1.1) und (5.1.1.2) abgeleitet. Im ersten Fall, Gl. (5.1.1.1) ist Q_α aus der Anzahl der Alkylgruppen in 2-Position n_2^R ($R = C_nH_{2n+1}$; $n \geqq 1$) zugänglich.

Da n_2^R die Werte 1, 2 und 3 annehmen kann, erhält man für die drei α-Kohlenstoffqualitäten —CH_2R, CHR R′ und CRR′ R″ der *n*-, iso-, sek- oder tert-Alkylgruppe Q_α-Werte von 0, 1 und 5.

Der zweite Term in Gl. (5.1) *VG* ist ein Maß des Verzweigungsgrades und setzt sich entsprechend Gl. (5.1.2) additiv aus der Summe aller Produkte der Anzahl aller Ketten von α- bis zum ω_t-Kohlenstoff ($n^{\text{Ketten }\alpha\omega_t}$) und der Anzahl der Verzweigungen auf dem Wege von α nach ω_t ($n^{\text{Verzw.}'\alpha\omega_t}$) zusammen, von der dann noch die Anzahl der Methylgruppen (n^{Me}) zu subtrahieren ist. Die nach den Gln. (5), (5.1), (5.1.1.1) und (5.1.1.2) bestimmten scheinbaren Größen der Alkylgruppen sind in Tab. 1 in der Spalte unter SG^4 aufgelistet. Nutzt man diese *SG*-Daten, so erhält man als quantitative Struktur-Löslichkeits-Beziehung Gl. (6.1).

$$\begin{aligned} -\lg\{S\} &= 0{,}5328\chi + 0{,}08084SG - 2{,}6679 \\ n = 70 \quad r &= 0{,}994 \quad s = 0{,}09303. \end{aligned} \tag{6.1}$$

Sowohl der hohe Korrelationskoeffizient ($r = 0{,}994$) als auch ein Vergleich der nach Gl. (6.1) berechneten Löslichkeitsdaten $-\lg\{S\}_{calc.}$ mit entsprechenden Literaturdaten in Tab. 1 bestätigen die Überlegenheit dieses Strukturzusammenhanges gegenüber den Modellen nach HALL und Mitarb. [14] bzw. KIER und HALL [15, 19].

Die Quantifizierung der Qualität des α-Kohlenstoffatoms ist auch über Gl. (5.1.1.2) möglich. Für *n*-, iso-, sek- und tert-Alkylgruppen ($C_nH_{2n+1}n \geqq 2$) erhält man dann in Abhängigkeit der Anzahl der Wasserstoffatome in 2-Position (n_2^H) Q_α-Werte von 0, 1 und 4.

Ein Unterschied zu den Q_α-Daten nach Gl. (5.1.1.1) besteht nur bei tert-Gruppen, für die der Q_α-Wert statt 5 jetzt 4 beträgt (vergleiche auch Spalten unter SG^4 und SG^6 in Tab. 1).

Durch Verwendung der nach Gln. (5), (5.1), (5.1.1.2) und (5.1.2) bestimmten scheinbaren Größen (*SG*) der Alkylgruppen erhält man den mit Gl. (6.1) korrespondierenden Struktur-Löslichkeits-Zusammenhang Gl. (6.2) der Alkohole.

$$\begin{aligned} -\lg\{S\} &= 0{,}3219\chi + 0{,}1096SG - 2{,}5703 \\ n = 70 \quad r &= 0{,}9934 \quad s = 0{,}1001. \end{aligned} \tag{6.2}$$

Trotz der geringfügigen Verschlechterung des Korrelationskoeffizienten (*r*) und der Standardabweichung (*s*) im Vergleich zu Gl. (6.1) ist dem Strukturzusammenhang (6.2) der Vorzug einzuräumen, da mit Gl. (5.1.1.2) ein besonders einfacher Ausdruck für den Einfluß des α-Kohlenstoffatoms gefunden wurde.

Auffällig in Gl. (6.2) ist, daß die Anstiege *m* und *n* etwa $^1/_3$ und $^1/_9$ betragen. Eine Überprüfung in Form von Gln. (6.3) und (6.3.1) bestätigt einen solchen Zusammenhang, der wegen seiner Einfachheit besonders gut zum Abschätzen unbekannter Lös-

lichkeiten von Alkoholen geeignet ist:

$$-\lg\{S\} = {}^1/_3\chi + ({}^1/_3)^2\, SG - 2{,}5705, \tag{6.3}$$

$$-\lg\{S\}_{\text{Lit.}} = 0{,}97828 - \lg\{S\}_{\text{calc. (Gl. 6.3)}}, \tag{6.3.1}$$

$$n = 70 \qquad r = 0{,}9938 \qquad s = 0{,}10044$$

$$SQ = \chi - {}^1/_3 \sum k_{SG} = \chi - {}^1/_3[(2 - n_2^{\text{H}})^2 + (\sum n_{\text{Ketten}\,\alpha\omega_i} \cdot n_{\text{Verzw.}\,\alpha\omega_i} - n_{\text{Me}})]. \tag{6.3.2}$$

Die Abb. 2 illustriert die Struktur-Löslichkeits-Beziehung nach Gl. (6.3), wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit als Strukturparameter das Strukturmaß (SQ) gemäß Gl. (6.3.2) genutzt wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auf der Basis der Struktur-Löslichkeits-Modelle von HALL und Mitarb. [14], KIER und HALL [15, 19] und von KRAMER [1] eine Verfeinerung des Modells für den quantitativen Einfluß der Struktur der C_nH_{2n+1}-Gruppen auf die Wasserlöslichkeit der Alkohole erreicht wurde.

Es wurden mehrere korrespondierende mathematische Ausdrücke abgeleitet, die zeigen, daß der Einfluß der Struktur im wesentlichen auf vier direkte Strukturparameter

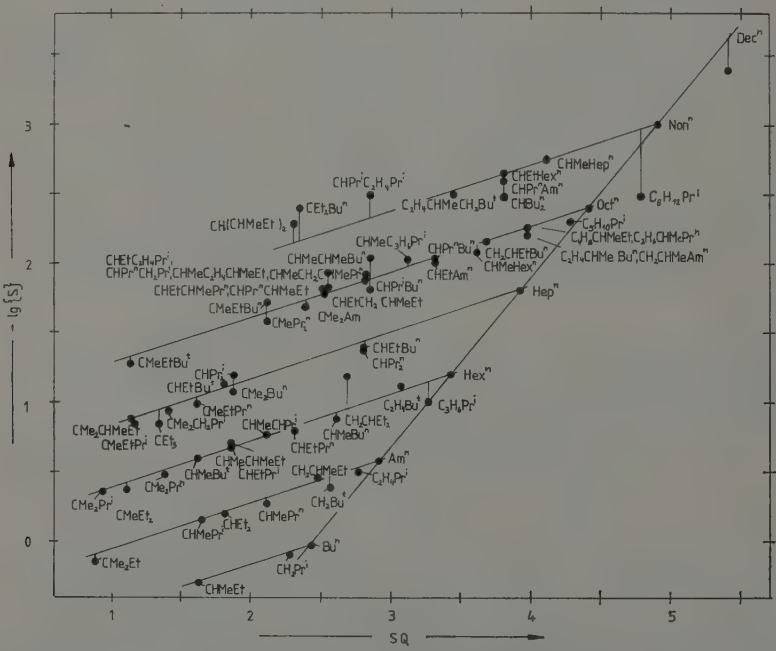


Abb. 2. Struktur-Löslichkeits-Diagramm für Alkohole der allgemeinen Form HOC_nH_{2n+1}.
$-\lg\{S\}$ = negativer dekadischer Logarithmus der molalen Wasserlöslichkeit
SQ = Strukturmaß entsprechend Gl. (6.3.2)

(molekulare Konnektivität χ, Anzahl der Kohlenstoffatome n^c, Qualität des α-Kohlenstoffatoms Q_α und Verzweigungsgrad VG) zurückgeführt werden kann. Gegenüber dem Modell von HAAL und Mitarb. [14] bzw. KIER und HALL [15, 19] wurde eine Verbesserung der Korrelationskoeffizienten und der Standardabweichungen bei vergrößerter Stichprobe erreicht. Der Vorteil der vorgestellten Strukturmodelle im Vergleich zum Modell von KRAMER Gln. (4) bis (4.3) besteht in einer wesentlichen Vereinfachung des Gesamtzusammenhanges, der gleichzeitig realer und geschlossener erscheint. Einer weiteren Quantifizierung der Strukturmodelle Gln. (6.1) bis (6.3) sind durch die Streuung der Löslichkeitsdaten (vergleiche Abb. 2 und $-\lg\{S\}$-Daten in Tab. 1) natürliche Grenzen gesetzt.

Schrifttum

[1] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig, **269** (1988) 1121.
[2] MC GOWEN, J. C.: J. Appl. Chem. **2** (1952) 323; **4** (1954) 41.
[3] MC AULIFFE, C.: J. Phys. Chem. **70** (1966) 1267.
[4] LEO, A., C. HANSCH und P. Y. C. JOW: J. Med. Chem. **19** (1976) 611.
[5] LANGMUIR, I. M.: Colloid. Symp. Monograph, **3** (1925) 48.
[6] AMIDON, G. L., S. H. YALKOWSKY und S. LEUNG: J. Pharm. Sci. **63** (1974) 1858.
[7] YALKOWSKI, S. H., G. L. FLYNN und G. L. AMIDON: J. Pharm. Sci. **61** (1972) 938.
[8] YALKOWSKY, S. H., G. L. AMIDON, G. ZOGRAFI und G. L. FLYNN: J. Pharm. Sci. **64** (1975) 48.
[9] VALVANI, S. C., S. H. YALKOWSKY und G. L. AMIDON: J. Phys. Chem. **80** (1976) 829.
[10] HERMANN, R. B.: J. Phys. Chem. **76** (1972) 2754.
[11] YALKOWSKI, S. H.: Des. Biopharm. Prop. Prodrugs Analogs [Symp.] 1976 (Pub. 1977) 392, Ed. ROCHE, E. B., Amer. Pharm. Assoc.: Washington.
[12] WEAST, R. C.: Handbook of Chemistry and Physics, 50 Ed., Cleveland: Chemical Rubber 1969.
[13] HANSCH, C., J. E. QUINLAN und G. L. LAWRENCE: J. Org. Chem. **33** (1968) 347.
[14] HALL, L. H., L. B. KIER und W. J. MURRAY: J. Pharm. Sci. **64** (1975) 1974.
[15] KIER, L. B., und L. H. HALL in: Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research. New York: Academic Press 1976.
[16] AMIDON, G. L., S. H. YALKOWSKY, S. T. ANIK und S. C. VALVANI: J. Phys. Chem. **79** (1975) 2239.
[17] AMIDON, G. L., und S. T. ANIK: J. Pharm Sci. **65** (1976) 801.
[18] RANDIC, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 6609.
[19] KIER, L. B., und L. H. HALL: J. Pharm. Sci. **65** (1976) 1806.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 876–886

Institute of Chemistry, University of Łódź (Poland)

Phonon Effects in the Electron Work Function and Surface Charge—ECPA Calculations for Cu Single Crystals[1]

By **S.-J. Romanowski**[2]

With 2 Figures and 2 Tables

(Received 23rd January 1989; in rev. version 7th April 1989)

Abstract

In the paper temperature effects of the electron work function and surface charge have been calculated for copper monocrystals by means of ECPA method. The paper is intended to illustrate new approach to phonon-electron coupling consisting in renormalisation of interatomic interactions integrals. The work discovers considerable agreement between theory and experimental results.

1. Introduction

In theoretical investigations of crystal surfaces as well as in electrochemical properties of the interfaces temperature effects are usually included in computational procedure by means of the Fermi distribution function [1–6] which is, in fact, very weakly sensitive to temperature changes. It is the reason why in many cases the comparison between such theoretical calculations and temperature-dependent experimental results leads to considerable disagreement.

The only way to introduce the proper temperature relations to theoretical models is to take into account the phonon-electron interaction. So far there have been two theoretical approaches to such interaction. The first one is connected with the assumption that the phonon-electron coupling changes the electron eigenvalues in crystal simultaneously guaranteeing the interelectronic potentials (hopping, Coulomb and exchange integrals) to be invariable [7]. In the second approach to phonons theory the variations of interelectronic potentials caused by lattice vibrations [8–11] play an important role. Energy eigenvalues are preserved in this case.

The aim of the present paper therefore is to calculate and to compare with experimental data the influence of lattice vibrations (i.e. temperature effects) on the electron work function and surface charge of copper Cu(100), Cu(110) and Cu(111) single crystals by means of the ECPA described in detail in [5, 12]. Pseudoharmonic theory of crystals [8, 9] has been applied in the paper to renormalisation of interatomic integrals at the phonon electron coupling level.

---

[1] This paper has been done and supported in the framework of the Project CPBP 01.15.

[2] Dr. S.-J. Romanowski, Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, University of Łódź, PL 90-136 Łódź, Narutowicza 68, Poland.

2. Pseudoharmonic model of a thin film with lattice vibrations

Electronic properties of a thin monocrystallic films have been described previously by means of the ECPA [3–6, 12, 13] based on Hamiltonian in second quantization representation without phonon-electron coupling. By contrast to classical CPA [14] this method deals with a new formula for the local density of states [13] and is connected with the broadening of spectral lines which is responsible for the vanishing of singularity points appearing in the standard formula of density of states.

The basic formulae of the ECPA theory for a thin film without phonon-electron coupling consisting of n monoatomic layers [5, 12, 13] can be expressed as follows:

a) The local density of states (LDOS) $\varrho(E, \lambda)$ as:

$$\varrho(E, \lambda) = \frac{2}{\pi} \sum_{p} |\Gamma^0_{\lambda p}|^2 \frac{1}{B_p} \left[1 - \left(\frac{E - E^0_p}{B_p} \right)^2 \right]^{1/2}. \tag{1}$$

b) Electron occupation numbers n_λ by means of the equation:

$$n_\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} \varrho(E, \lambda) f(E_F, E)\, dE \tag{2}$$

where the meaning of symbols is the same as in [5, 12, 13], i.e. $\lambda = (\nu, \boldsymbol{j}, m, \sigma)$ stands for the quantum state index in configuration (WANNIER) representation; $\boldsymbol{j}$ is the position vector of an atom in the plane ν of a thin film; m represents the electronic band and $\sigma = \uparrow(\downarrow)$ the spin orientation; $p = (\tau, \boldsymbol{h}, M, s)$ – quantum state index in Bloch representation which denotes the hybridized bands split into separate bands M; $s = \uparrow(\downarrow)$ the spin orientation; $\boldsymbol{h}$ is the wave vector in the planes of monoatomic layers; τ denotes the wave vector modes in the direction perpendicular to the surface of film; $\Gamma^0_{\lambda p}$ and E^0_p – the wave function amplitude and energy eigenvalues, respectively, in Bloch representation; $f(E_F, E)$ – the Fermi distribution function; E – an energy of electron; E_F – the Fermi level.

c) The broadening of spectral line [B_p in eq. (1)] by means of the formula:

$$B^2_p = \sum_{\lambda} |\Gamma^0_{\lambda p}|^2 \, (I^0_{\lambda, \lambda(-\sigma), \lambda(-\sigma), \lambda})^2 \, n_\lambda n_{\lambda(-\sigma)} \tag{3}$$

where $(-\sigma)$ stands for an orientation of the spin vector opposite to σ and $\lambda(-\sigma) = (\nu, \boldsymbol{j}, m, -\sigma)$.

d) The wave function amplitudes and energy eigenvalues by means of a secular equation:

$$\sum_{\lambda'} K_{\lambda\lambda'} \Gamma^0_{\lambda' p} = E^0_p \Gamma^0_{\lambda p} \tag{4}$$

with matrix elements:

$$K_{\lambda\lambda'} = t^0_{\lambda\lambda'} + \sum_{\varrho\varrho'} (I^0_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} - I^0_{\lambda'\lambda\varrho'\varrho}) \, n_{\varrho\varrho'} \tag{5}$$

where: $t^0_{\lambda\lambda'}$ and $I^0_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}$ as well as $I^0_{\lambda'\lambda\varrho'\varrho}$ stand for the hopping and Coulomb (or exchange) integrals, respectively, defined in [5, 13] and $n_{\varrho\varrho'}$ is electron correlation function equal to occupation number n_ϱ in the Hartree-Fock-type approximation [12].

Now a phonon-electron interaction can be introduced to ECPA method. In order to describe the properties of a thin film including lattice vibrations an appropriate Hamiltonian can be written in the form [11]:

$$H = \sum_{\lambda\lambda'} t_{\lambda\lambda'} a_\lambda^+ a_{\lambda'} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} a_\lambda^+ a_{\lambda'}^+ a_{\varrho'} a_\varrho + \sum_{\nu j} \frac{p_{\nu\vec{j}}^2}{2M_{\nu j}}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\nu j, \nu' j'} \frac{Z_{\nu\vec{j}} Z_{\nu'\vec{j}'} e^2}{|\bar{R}_{\nu\vec{j}}] - \bar{R}_{\nu'\vec{j}'}|} \tag{6}$$

where: a_λ^+ and a_λ are creation and annihilation operators, respectively; ν_j denotes the lattice site; $p_{\nu j}$ and $M_{\nu j}$ are impulse and mass of an atom $\nu_{\vec{j}}$, respectively.

In eq. (6) the operator of a displacement from an equilibrium position ($U_{\nu\vec{j}}$) has been introduced according to the relation:

$$\bar{R}_{\nu J} = \bar{R}_{\nu j}^0 + U_{\nu J} \tag{7}$$

with $R_{\nu j}^0$ standing for an equilibrium position vector of an atom belonging to lattice point $\nu_{\vec{j}}$. In equilibrium state, i.e. when $U_{\nu j} = 0$, the matrix elements in (6): $t_{\lambda\lambda'}$ and $I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}$ are reduced to the matrix elements of electronic Hamiltonian $t_{\lambda\lambda'}^0$ and $I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}^0$, respectively.

The matrix elements $t_{\lambda\lambda'}$ and $I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}$ are the functions of the interatomic distances [11]. Therefore we have:

$$t_{\lambda\lambda'} = t_{\lambda\lambda'}(X_{\nu j}^{\nu' j'}); \quad I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} = I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}(X_{\nu j}^{\nu' j'}); \quad X_{\nu\vec{l}}^{\nu' j'} = U_{\nu j} - U_{\nu' j'} = X \tag{8}$$

According to pseudoharmonic theory of crystals [9] the integrals of neighbouring atoms can be expressed by means of two-dimensional Fourier transformations as:

$$t_{\lambda\lambda'}(X) = \sum_q t_{\lambda\lambda'}(q) \exp(iqX) \tag{9}$$

$$I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}(X) = \sum_q I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho}(q) \exp(iqX) \tag{9a}$$

where q stands for a wave vector of the phonon wave function. Because of the nearest neighbours approximation in ECPA [5, 12, 13] interatomic Coulomb and exchange integrals can be neglected as very small in respect to the intraatomic integrals. This explains why eq. (9a) may not be considered in this model.

Now a standard equation can be written for the electron Green function $\langle\langle a_\lambda \mid a_{\bar{\lambda}}^+ \rangle\rangle$ [1, 11] taking eq. (9) into account:

$$E\langle\langle a_\lambda \mid a_{\bar{\lambda}}^+ \rangle\rangle = \delta_{\lambda\bar{\lambda}} + \sum_q \sum_{\lambda'} t_{\lambda\lambda'}(q) \langle\langle [\exp(iqX)] a_{\lambda'} \mid a_{\bar{\lambda}}^+ \rangle\rangle$$
$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{\lambda'\varrho\varrho'} (I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} - I_{\lambda'\lambda\varrho'\varrho}) \langle\langle a_\lambda a_\varrho^+ a_{\varrho'} \mid a_{\bar{\lambda}}^+ \rangle\rangle \tag{10}$$

In eq. (10) an appropriate decoupling in the Green functions according to standard decoupling procedure [1] as well as to pseudo-harmonic theory [9] can be applied.

Thus we have:

$$\langle\langle[\exp(iqX)]\, a_{\lambda'} \mid a_{\bar{\lambda}}^{+}\rangle\rangle = \exp(-\tfrac{1}{2}q^2 u_{\nu\nu'}^2)\,\langle\langle a_{\lambda'} \mid a_{\bar{\lambda}}^{+}\rangle\rangle, \tag{11}$$

$$\langle\langle a_{\lambda} a_{\varrho}^{+} a_{\varrho'} \mid a_{\bar{\lambda}}^{+}\rangle\rangle = \langle a_{\varrho}^{+} a_{\varrho'}\rangle\,\langle\langle a_{\lambda'} \mid a_{\bar{\lambda}}^{+}\rangle\rangle \tag{12}$$

where: $u_{\nu\nu'}^2 = \langle (U_{\nu j} - U_{\nu' j'})^2\rangle$ is a mean square displacement of the neighbouring atoms and $\langle a_{\varrho}^{+} a_{\varrho'}\rangle = n_{\varrho\varrho'}$ is the correlation function. Now two-particle Green function satisfies again the standard equation [1, 11] but with renormalized matrix elements $\tilde{K}_{\lambda\lambda'}$. This equation has a form:

$$E\langle\langle a_{\lambda} \mid a_{\bar{\lambda}}^{+}\rangle\rangle = \delta_{\lambda\bar{\lambda}} + \sum_{\lambda'} \tilde{K}_{\lambda\lambda'}\langle\langle a_{\lambda'} \mid a_{\bar{\lambda}}^{+}\rangle\rangle \tag{13}$$

with

$$\tilde{K}_{\lambda\lambda'} = \tilde{t}_{\lambda\lambda'} + \sum_{\varrho\varrho'} (I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} - I_{\lambda'\lambda\varrho'\varrho})\, n_{\varrho\varrho'} \tag{14}$$

$$= \sum_{q,X} t_{\lambda\lambda'}(X) \exp(iqX - \tfrac{1}{2}q^2 u_{\nu'\nu}^2) + \sum_{\varrho\varrho'} (I_{\lambda\lambda'\varrho'\varrho} - I_{\lambda'\lambda\varrho'\varrho})\, n_{\varrho\varrho'}$$

if we take the Fourier transformation of $t_{\lambda\lambda'}(q)$ into account. Needless to say matrix element $\tilde{K}_{\lambda\lambda'}$ must be used now in eqs. (4) and (5) instead of $K_{\lambda\lambda'}$.

It follows from eq. (14) that calculation of $\tilde{t}_{\lambda\lambda'}$ is rather a complex and time-consuming task mainly due to the summation over q in planar Brillouin zones. However $\tilde{t}_{\lambda\lambda'}$ may be calculated in a new manner without any knowledge about the lattice vibrations frequency. Let hopping integral $t(K)$ be a function of a distance X in a form:

$$t(X) = \frac{A}{X^l} \tag{15}$$

where: A – constant, l – real number.

Now a renormalized hopping integral $\tilde{t}_{\lambda\lambda'} = \tilde{t}_{\nu\nu'}$ can be dalculated by means of the equation used in pseudoharmonic theory of crystals as so-called self-consistent interaction potential of pair of atoms [8, 9]:

$$\tilde{t}_{\nu\nu'} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{1}{2}u_{\nu\nu'}^2\right)^n t^{(2n)}(X). \tag{16}$$

In eq. (16) $t^{(2n)}$ stands for a derivative of an order $2n$.

If we confine ourselves to the first three terms of eq. (16), i.e. $n = 2$, (the contribution of higher order terms can be negligible) and consider the temperature function of the nearest neighbours distance [15]:

$$X = X_0\left(1 + \frac{\alpha^2 u_{\nu\nu'}^2}{4}\right) \tag{17}$$

where: X_0 – nearest neighbours distance without the influence of phonons; α – a constant of the Morse potential according to pseudoharmonic theory [9, 15, 16], then the equation for $\tilde{t}_{\nu\nu'}$ has a form:

$$\tilde{t}_{\nu\nu'} = t(X)\left[1 + \frac{1}{2}l(l+1)\frac{u_{\nu\nu'}^2}{X^2} + \frac{1}{8}(l+1)(l+2)(l+3)\left(\frac{u_{\nu\nu'}^2}{X^2}\right)^2\right]. \tag{18}$$

In the nearest neighbours approximation $\nu' = \nu + 1$, $X = a_0/\sqrt{2}$ (a_0 – the constant of f.c.c. lattice without influence of phonons) and number l one can calculate assuming that for second neighbours, i.e. when $X = a_0$, the value of hopping integral in eq. (15) is not higher than 1% of the value for nearest neighbours distance. Therefore, $2^l A/\left(\sqrt{2}\,a_0\right)^l = 100A/a_0^l$ which gives $l = 13.29$. In this manner we know all the values of the right side of eq. (18) excluding $u^2_{\nu\nu'}$. The mean square displacement can be also calculated according to pseudoharmonic theory [7, 8, 15, 16] by means of equations:

$$u^2_{\mu\nu} = \frac{3kT}{8\pi n\Phi''(a)} \sum_{\tau=1}^{M} (T_{\nu\tau} - T_{\mu\tau})^2 \frac{1}{\cos^2 \frac{\alpha_\tau}{4}} \ln \left(\frac{h_D^2 a_0^2 \cos^2 \frac{\alpha_\tau}{4}}{16 \sin^2 \frac{\alpha_\tau}{4}} \right)$$

$$T_{\nu\tau} = \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left[\alpha_\tau\left(\nu - \frac{1}{2}\right)\right]; \qquad \alpha_\tau = \pi \frac{\tau - 1 + \varepsilon}{n + \varepsilon}; \tag{19}$$

$$M = \mathrm{Int}\left(\frac{n + \varepsilon}{\pi} h_D\right); \qquad h_D = \frac{kT_D}{\hbar v}; \qquad \varepsilon = \frac{\Phi''(a)}{2\Phi''(a_s)}$$

where, as in the previous papers [7, 15, 16]: $\Phi''(a)$ and $\Phi''(a_s)$ denote the second derivative of interatomic potential for thin film and substrate, respectively; T_D – the Debye temperature; v – an average velocity of sound in considered material; n – the number of layers in thin film; k – the Boltzmann constant; $\hbar$ – the Planck constant devided by 2π.

3. Results and Discussion

In the paper the influence of the lattice vibrations on such important surface properties of copper Cu(100), Cu(110) and Cu(111) monocrystals as density of states, electron work function into vaccum and surface charge have been theoretically investigated. Two series of numerical calculations without phonons and including the influence of phonons on surface properties were carried out by means of ECPA [5] for four temperatures: 298, 498, 698 and 898 K. Lattice vibrations have been introduced to ECPA with the help of renormalized values of hopping integrals according to eqs. (14)–(19). The mean square displacement $u^2_{\nu,\nu+1}$ as a function of layer index ν, calculated by means of eqs. (19), is shown in Fig. 1 for Cu(100). For other crystallographic faces this function is quite similar. The thickness of film was taken as the same as in the previous papers [5, 12, 13], i.e. $n = 5$. One-band approximation for copper ($m = 4s$) is also applied as a very good approach for work function and surface charge calculations [5]. The Morse potential function constants for Cu amount to: $D = 0.3429$ eV, $\alpha = 1.3588$ Å^{-1} [17]. The values of h_D for Cu(100), Cu(110) and Cu(111) are 3.445, 3.010 and 2.900 (in 1/lattice constant in atomic units), respectively.

In this paper the best fitted value of ε parameter in eqs. (19) is used as $\varepsilon = 0.4$ for Cu, according to the criterium [15] that $u^2_\nu = f(\nu)$ should be symmetrical function of ν.

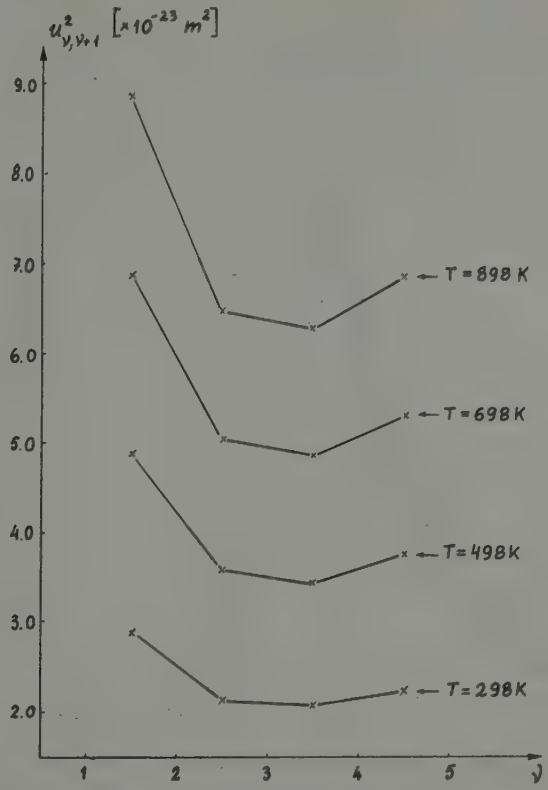


Fig. 1. Mean square displacement of the neighbouring atoms $u^2_{\nu,\nu+1}$ (in m^2) as a function of layer index ν for Cu(100) thin film

However, for such value of ε the symmetry of $u^2_{\nu,\nu+1} = f(\nu)$ is broken as it follows from Fig. 1. It confirms the results of other authors [7] who explain this effect as due to symmetric boundary conditions in thin film which are also incorporated here. Anyway, the problem of symmetry of $u^2_{\nu,\nu+1}$ is probably connected with a physical meaning of ε on a crystal surface.

The influence of lattice vibrations on LDOS calculated by means of renormalized matrix elements $\tilde{K}_{\lambda\lambda'}$ in a set of eqs. (1)–(5), with $\tilde{t}_{\nu,\nu+1}$ (ν = 1–5) is illustrated in Fig. 2 for Cu(100) as an example. This influence is qualitatively similar for the faces (110) and (111).

It appears from Fig. 2 that lattice vibrations influence the density of states in surfacial layer indirectly proportional – with increasing a temperature the density of states decreases. The picture in a bulk of thin film (third layer) is more complex however. The behaviour of LDOS on a surface as the function of temperature constitutes the

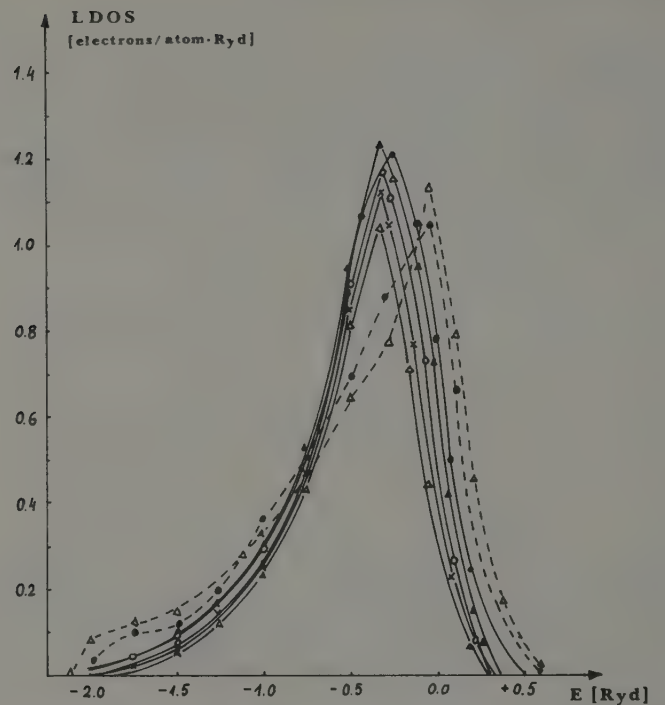


Fig. 2. The influence of the lattice vibrations on local density of states for Cu(100). Solid lines stand for LDOS on the surface, i.e. $\varrho^{\uparrow}(E, 1) = \varrho^{\downarrow}(E, 1)$. Dashed lines illustrate LDOS in a bulk, i.e. $\varrho^{\uparrow}(E, 3) = \varrho^{\downarrow}(E, 3)$. Description of curves: —●— $T = 298$ K without phonons; —▲— $T = 298$ K with phonons; —○— $T = 498$ K with phonons; —×— $T = 698$ K with phonons; —△— $T = 898$ K with phonons

element of highest importance for electron work function into vacuum calculation including phonons. Such calculation is possible due to self-consistent set of eqs. (1)–(5) and by recognizing all the corrections for the work function (i.e. ΔE_F and ΔE_F^{λ}) described in [5]. The results are reported in Table 1. In this Table the appropriate values of the corrected work function into vacuum without phonons (Φ_{cor} at 298 K) taken from the Tables 1–3 of the paper [5] are also displayed for all single crystals considered here. Corrected work function including phonons Φ_{cor}^{ph} is calculated in Table 1 as the function of the mean number of electrons per atom $0.1 \leqq \bar{n}_{pl} \leqq 0.9$ (so-called „polarization parameter") defined in [5] as $\bar{n}_{pl} = \sum_{\lambda} n_{\lambda}/2nN\gamma$, where: n represents the number of layers of the monocrystalline sample, N the number of points of the planar Brillouin zone, γ the number of electronic bands used in calculations ($\gamma = 1$ for one-band (4s) approximation).

Table 1. Corrected electron work function into vacuum (in eV) calculated by means of ECPA including phonons Φ_{cor}^{ph} and without phonons Φ_{cor} (taken from [5]) as a function of the temperature, volume charge and crystallographic faces of Cu

	Cu(100)					
	$\bar{n}_{pl} = 0.1$	$\bar{n}_{pl} = 0.3$	$\bar{n}_{pl} = 0.5$		$\bar{n}_{pl} = 0.7$	$\bar{n}_{pl} = 0.9$
	Φ_{cor}^{ph}	Φ_{cor}^{ph}	Φ_{cor}^{ph} (ECPA)	Φ^{exp} [18]	Φ_{cor}^{ph}	Φ_{cor}^{ph}
298 K	16.925	9.187	4.7185	4.7584	2.950	1.654
498 K	16.789	9.062	4.6819	4.7105	2.886	1.597
698 K	16.695	9.007	4.6409	4.6625	2.835	1.551
898 K	16.616	8.962	4.6242	4.6145	2.790	1.503
Φ_{cor} at 298 K [5]	17.564	9.377	4.7530		2.972	1.666
	Cu(110)					
298 K	13.020	8.272	4.4400	4.3993	2.733	1.669
498 K	12.973	8.179	4.3927	4.3653	2.695	1.620
698 K	12.860	8.135	4.3201	4.3313	2.669	1.587
898 K	12.805	8.094	4.2813	4.2973	2.610	1.555
Φ_{cor} 298 K [5]	13.443	8.439	4.5080		2.754	1.680
	Cu(111)					
298 K	17.222	8.570	4.8570	4.9561	2.551	1.357
498 K	17.081	8.472	4.8390	4.9402	2.513	1.335
698 K	17.065	8.454	4.8257	4.9242	2.490	1.319
898 K	17.017	8.440	4.8105	4.9082	2.475	1.298
Φ_{cor} 298 K [5]	17.897	8.758	4.8760		2.564	1.353

The comparison between calculated temperature-dependent work function Φ_{cor}^{ph} and experimental results of HAAS and THOMAS [18] also reported in Table 1 shows a considerable agreement for electroneutral bulk state of thin film ($\bar{n}_{pl} = 0.5$)—the discrepancies observed for Cu(100) and Cu(110) are less than 1% and for Cu(111) near 2%.

It is important to remind here that experimental values of the work function Φ (in eV) are described in [18] as a linear function of temperature:

$$\Phi_{(100)} = 4.83 - 2.4 \times 10^{-4} T = A_1 T + B_1,$$

$$\Phi_{(110)} = 4.45 - 1.7 \times 10^{-4} T = A_2 T + B_2, \tag{20}$$

$$\Phi_{(111)} = 4.98 - 8 \times 10^{-5} T = A_3 T + B_3.$$

For the states of sample different from electroneutrality ($\bar{n}_{pl} \neq 0.5$) the function $\Phi_{cor}^{ph} = f(T)$ in Table 1 has also linear character with A_1, A_2 and A_3 the same as in eq. (20)

but with other values of B_1, B_2 and B_3. This is an expected effect that follows just straight from a strong influence of volume polarization of thin film on the electron work function in ECPA calculation without phonons [5].

It results from the Table 1 that an introduction of lattice vibration to ECPA *decreases* the work function values. The shifts $\Delta\Phi$ (in eV) $= \Phi_{cor} - \Phi_{cor}^{ph}$ at 298 K are the following: $\Delta\Phi_{(100)}$: 0.639, 0.190, 0.034, 0.022 and 0.012 for $\bar{n}_{pl} = 0.1$, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9, re-respectively; $\Delta\Phi_{(110)}$: 0.423, 0.167, 0.068 0.021 and 0.011 for $\bar{n}_{pl}$ the same as before, respectively: $\Delta\Phi_{(111)}$: 0.675, 0.188, 0.019, 0.013 and -0.004 for $\bar{n}_{pl}$ the same as before, respectively. The analysis of this data leads to the conclusion that for high positive volume charge of crystal ($\bar{n}_{pl} \to 0.1$) lattice vibrations significantly decrease the work function. When the volume charge grows to high negative value ($\bar{n}_{pl} \to 0.9$) then electric field forms a surface barrier of potential (high negative surface charge). This effect acts in reverse direction by contrast to the influence of lattice vibrations. So as a result we have very small shift $\Delta\Phi$ (nearly negligible) for $\bar{n}_{pl} = 0.9$.

The confirmation of an influence of lattice vibrations on the work function can be found in Table 2 where the shifts of surface charge $\Delta Q_s = Q_s^{ph} - Q_s$ are illustrated.

Table 2. The shift of the surface charge $\Delta Q_s = Q_s^{ph} - Q_s$ [μC/cm^2] under the influence of lattice vibrations as a function of the temperature, volume charge and crystallographic faces of Cu

	Cu(100)				
T	$\bar{n}_{pl} = 0.1$	$\bar{n}_{pl} = 0.3$	$\bar{n}_{pl} = 0.5$	$\bar{n}_{pl} = 0.7$	$\bar{n}_{pl} = 0.9$
298 K	−1.163	−0.511	−0.015	−0.531	−1.250
498 K	−1.821	−0.843	−0.063	−0.876	−1.857
698 K	−2.617	−1.656	−0.165	−1.724	−2.632
898 K	−3.782	−2.449	−0.215	−2.542	−3.845
Q_s 298 K [5]	+210.8	+101.3	−8.1	−112.1	−205.0
	Cu(110)				
298 K	−0.755	−0.357	−0.007	−0.425	−0.825
498 K	−1.474	−0.608	−0.017	−0.621	−1.544
698 K	−2.109	−1.110	−0.019	−1.157	−2.153
898 K	−2.871	−1.454	−0.021	−1.472	−3.017
Q_s 298 K [5]	+153.7	+75.8	−5.4	−80.7	−147.0
	Cu(111)				
298 K	−1.570	−0.855	−0.030	−0.912	−1.623
498 K	−2.105	−1.276	−0.110	−1.392	−2.123
698 K	−2.956	−2.090	−0.210	−2.120	−2.977
898 K	−4.017	−3.019	−0.350	−2.931	−4.113
Q_s 298 K [5]	+288.5	+140.0	0.0	−145.3	−284.2

Q_s^{ph} (in $\mu C/cm^2$) is calculated here by means of definition of charge in ECPA [5], namely: $Q_s^{ph} = -2eS_i\left(\sum_m n_{1,m} - \gamma \bar{n}_{pl}\right)$ where e is the electron charge (excluding sign) and S_i denotes the number of atoms per cm^2 of the crystal surface for a given crystallographic face i. The values Q_s, reported also in Table 2, have been taken from the Tables 4–6 of [5]. In each case $Q_s^{ph} < Q_s$ so there are more electrons in surface layer of crystal. This effect decreases positive surface charge Q_s in the case of high positive volume polarization ($\bar{n}_{pl} \to 0.1$). It follows evidently from Table 2 that a negative potential barrier in a surface layer for $\bar{n}_{pl} \to 0.9$ is higher under the influence of lattice vibrations than without them. Thus the behaviour of the work function in this case ($\Delta\Phi \approx 0$) is fully explained.

In Table 2 the dependence of the shift ΔQ_s on the crystallographic structure of monocrystals can be also observed. The highest values of ΔQ_s appear for Cu(111) with highest atomic density (2.17×10^{15} atoms cm^{-2}), the lowest for Cu(110) with the most open surface (1.09×10^{15} atoms cm^{-2}). It significantly agrees with the same relations of surface charge values Q_s in respect to crystallographic faces reported in Tables 4–6 of the paper [5].

4. Conclusions

Main achievements of the paper can be summarized and enumerated in the following points:

1° new approach to phonon theory consisting in renormalization of hopping integrals in ECPA leads to quite considerable agreement of calculated and experimental results of the work function from copper single crystals into vacuum [18].

2° lattice vibrations decrease the electron work function in respect to results without phonons in full region of polarization.

3° variations of the surface charge under the influence of lattice vibrations strongly depend on crystallographic faces of Cu as for other electrochemical and optical effects described in [5, 6, 13].

Acknowledgement

The author would like to express his thanks to Prof. L. WOJTCZAK for many discussions during the preparation of this paper.

References

[1] VALENTA, L., and L. WOJTCZAK: Czech. J. Phys. **B30** (1980) 1025.
[2] VASKO, F. T.: Fiz. Tverd. Tela **23** (1981) 1097.
[3] WOJTCZAK, L., S. ROMANOWSKI, W. STASIAK and S. W. TEMKO: Fiz. Met. Metallov. **56** (1983) 1056.
[4] WOJTCZAK, L., S. ROMANOWSKI, W. STASIAK and S. W. TEMKO: Ukr. Fiz. Zh. **31** (1986) 1561.
[5] ROMANOWSKI, S.: Phys. stat. sol. (b) **145** (1988) 467.
[6] ROMANOWSKI, S.: Phys. stat. sol. (b) **148** (1988) 515.
[7] KIERUL, J., W. STASIAK and M. KLUCZYNSKI: Phys. stat. sol. (b) **141** (1987) 119.

[8] Siklos, T.: Acta Phys. Hung. **30** (1971) 181, 193; **30** (1971) 301; **34** (1972) 327.
[9] Plakida, N. N., and T. Siklos: Acta Phys. Hung. **26** (1969) 387.
[10] Siklos, T., and V. L. Aksienov: Acta Phys. Hung. **31** (1972) 335.
[11] Wojtczak, L.: Proc. of Trilateral Conf. on Contemporary Problems of Quantum Chemistry, Łódź, 1982; publ. Bull. Soc. Sci. et Lettres, Łódź **35** (1985) 11.
[12] Wojtczak, L., S. Romanowski, W. Stasiak and B. Mrygoń: Czech. J. Phys. **B31** (1981) 1024.
[13] Romanowski, S., W. Stasiak and L. Wojtczak: Electrochim. Acta **27** (1982) 511.
[14] Velický, B., S. Kirkparick and H. Ehrenreich: Phys. Rev. **175** (1968) 747
[15] Stachulec, A.: Acta Phys. Hung. **51** (1981) 243.
[16] Zimnicki, J.: Acta Phys. Hung. **38** (1975) 27.
[17] Girifalco, L. A., and V. G. Weizer: Phys. Rev. **114** (1959) 687.
[18] Haas, G. A., and R. E. Thomas: J. Appl. Phys. **48** (1977) 86.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 887–896

Universidad de Valladolid, Colegio Universitario Integrado, Burgos (Spain)

Reactivity of some Quinones with Alkylaluminium Compounds

By **J. M. Leal, J. Arcos** and **B. García**[1]

With 2 Figures and 3 Tables (Received 11th July 1988)

Abstract

The reactions of 2-methyl-1,4-naphthoquinone with triethylaluminium and 2,5-di-t-butyl-1,4-benzoquinone with triisobutylaluminium were studied. In each of these reactions three different products were obtained and characterized by n.m.r. and i.r. U.V. spectrophotometry showed that 2-methyl-1,4-naphthoquinone behaves as a weak base and the ionization constants $pK_1 = -0.922$ and $pK_2 = -4.065$ were reported in aqueous $HClO_4$. This is a useful information for elucidating the mechanism of the first reaction studied, based on the different basicity of the carbonyl groups.

Introduction

p-Benzoquinones constitute a very particular type of cyclic α-β unsaturated dioxo-compounds; they exhibit the general features of these compounds, enhanced by the conjugating effect of the two carbonyl groups, and also display the property of being convertible to p-diphenols [1]. The α-β unsaturated diketone system of 1,4 quinones is very active with alkylaluminiums and generates mainly mono and bisalkylderivatives; in the case of substituted benzoquinones and tetrasubstituted bicyclic quinones, other reactions were verified depending on the number and nature of the ligands, as well as the complete reduction to hydrocarbons. Studies have also been made of the behaviour of alkyl and aryl aluminium compounds with carbonyl species [2, 3].

In this work, a study was made of the reactions of quinones with alkylaluminiums as electron accepting agents; a comparison of results obtained in the reaction of 2,5-di-t-butyl-1,4-benzoquinone (i) with trisisobutylaluminium (ii) provides information about the steric effect of the two large groups in the course of the reaction, while from the reaction of 2-methyl-1.4-naphthoquinone (iii) with triethylaluminium (iv) conclusions can be drawn regarding the influence of a second aromatic ring, condensed with the quinone ring.

In order to elucidate the mechanisms of the reactions, a study of the basicity of carbonyl groups of (iii) was undertaken; this study was unnecessary in the case of (i) given the symmetry of the molecule. The study was made by UV-spectrophotometry at 20°C and perchloric acid medium; the ionization constants were calculated using:

a) The Cox-Yates equation [4].

$$\log I - \log C_{H^\oplus} = m^*X + pK_{BH^\oplus} \qquad (1)$$

[1] J. M. Leal, J. Arcos and B. García, Universidad de Valladolid, Colegio Universitario Integrado, 09001 Burgos, Spain.

where I represents the ionization ratio of the conjugated acid. The excess acidity X is defined as the activity coefficients ratio term for a hypothetical standard base B^*, and m^* and $pK_{BH^\oplus}$ represent unknown constants characteristic of each base; X is an unknown parameter valid for all the bases.

b) The eq. (2), also proposed by Cox-Yates [5].

$$\log I - \log C_{H^\oplus} = m^* X_0 + pK_{BH^\oplus} \tag{2}$$

where a new function X_0 is to by calculated, including a greater number of log I data for weak bases.

c) Marziano-Passerini equation [6].

$$\log I - \log C_{H^\oplus} = n_{ij} M_c + pK_{BH^\oplus} \tag{3}$$

where the function X is now referred to as M_c and the m^* data are n_{ij}.

Although eqs. (1), (2) and (3) are formally identical, the functions X, X_0 and M_c are not, and the results of $pK_{BH^\oplus}$ may not agree; the statistical parameters show that X and M_c are well behaved and yield better results.

Experimental

Apparatus. IR Perkin Elmer Spectrophotometer 577; ^{1}H-NMR Spectrophotometer Hitachi-Perkin Elmer R-24B, 60 MHz with TMS as reference; UV-VIS Perkin Elmer Spectrophotometer 554 with double beam, 1 nm optic path, thermostatable cells and multiple expansion in absorbances. A Carlo Erba automatic CNH + O elemental Analyzer 1102 was also used. A Pye Unicam Cell Controller kept temperature constant within ± 0.1°C.

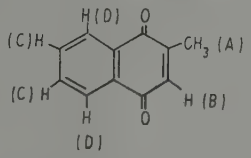
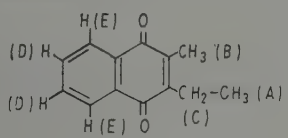
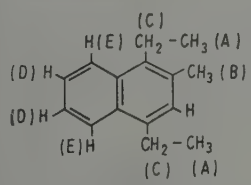
2,5-di-t-butyl-1,4-benzoquinone (i)

A solution of 100 g of 2,5-di-t-butyl-1,4-hydroquinone (v) in 1300 ml acetic acid with 45 g CrO_3 in 200 water-acetic acid (1 : 1) was heated and stirred for 1 hr and then cooled; 700 ml water were added and the filtrate obtained under vacuum was washed with water-ethanol (1 : 1); this material was recrystallized from Ethanol and a yellow solid was obtained (m.p. 150°C) with IR and NMR spectra in full agreement with available data.

Reaction 2-methyl-1,4-naphthoquinone (iii) with triethylaluminium (iv)

Nitrogen gas was bubbled through anhydrous benzene (1200 ml) at 20 mmHg for 20 min and with a syringe 49.6 ml of (iv) were added; with continous stirring 0.093 mol of (iii) in 120 ml benzene were added dropwise. The mixture was heated at reflux temperature for 25 hr to facilitate complete reaction; a red oil was obtained and blue fluorescence appeared on the wall. The mixture was hydrolyzed with water-HCl (10 : 1) and changed to yellow. None of the products was detected in the aqueous layer; the organic layer was analyzed by thin layer chromatography on silica gel using ether-benzene (1 : 2) as eluent, yielding: 2-methyl-1,4-dihydroxynaphthalene (vi), 28%; 2-methyl-3-ethyl-1,4-

Table 1. Physical properties and spectroscopic data of reaction products of 2-methyl-1,4-naphthoquinone with triethylaluminium

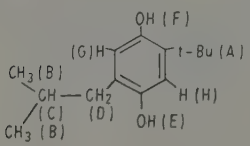
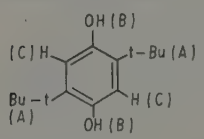
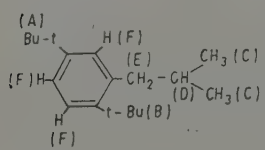
	NMR/Cl_4C			IR/nujol mull	
	δ (ppm)	Multiplicity	Protons	ν (cm^{-1})	bond
a) 2-methyl-1,4-naphthoquinone	2.1	doublet	A (3H)	3070	C—H (aromatic)
	6.7	quadruplet	B (1H)	1690	C=O
	7.5	multiplet	C (2H)	1645	C=C
	7.9	multiplet	D (2H)	1600, 1510	C=C (aromatic)
				890, 880, 800	C—H (outside plane)
yellow					
mp = 105–107°C					
b) 2-methyl-3-ethyl-1,4-naphthoquinone	1.1	triplet	A (3H)	3070	C—H
	2.1	singlet	B (3H)	1680	C=O
	2.5	quadruplet	C (2H)	1600, 1510	C=C
	7.4	multiplet	D (2H)	1380	C—H (CH_3)
	7.9	multiplet	E (2H)	1410	C—H (CH_2)
				700, 750, 800	C—H (outside plane)
yellow-orange					
mp = 71°C					
c) 1,4-diethyl-2-methyl-naphthalene	1.3	triplet	A (6H)	3100	C—H (aromatic)
	2.4	singlet	B (3H)	1600, 1520	C=C
	3.0	quadruplet	C (4H)	1380	C—H (CH_3)
	7.4	multiplet	D (2H)	1460	C—H (CH_2)
	7.9	multiplet	E (2H)	750, 810, 890	C—H (outside plane)
bp = 142°C/1 mm					

dihydroxynaphthalene (vii), 17%; 1,4-diethyl-2-methyl-naphthalene (viii), 55%; the separation was carried out by column chromatography with silica gel. In contact with air, the benzene solution changed from yellow to brown-red due to the oxidation of hydroquinone to quinone, so that the products isolated were the quinones corresponding to the hydroquinones produced. Table 1 summarizes these results.

Reaction 2,5-di-t-butyl-1,4-benzoquinone (i) with trisisobutyl aluminium (ii)

Nitrogen gas was bubbled through anhydrous benzene (120 ml) at 20 mmHg for 20 min; 73.26 ml of (ii) and 16 g of (i) were added. The mixture was refluxed for 10 hr; it turned to turbid pale yellow and was hydrolyzed with HCl (10%). None of the pro-

Table 2. Physical properties and spectroscopic data of reaction products of 2,5-di-t-butyl-1,4-benzoquinone with triisobutylaluminium

	NMR			IR	
	δ (ppm)	Multiplicity	Protons	ν (cm^{-1})	bond
a) 2-t-butyl-5-isobutyl-1,4-dihydroxybenzene	0.8	doublet	B (6H)	3500	O—H
	1.3	singlet	A (9H)	3070	C—H (aromatic)
	1.7	multiplet	C (1H)		
	2.2	doublet	D (2H)	1560, 1500	C=C (aromatic)
	4.5	singlet	E, F	1460	C—H (CH_3)
	4.6	singlet	E, F		
	6.1	singlet	G, H	1380	C—H (CH_2)
	6.4	singlet	G, H	750, 700, 690	C—H (outside plane)
white	solv.	CCl_3D		nujol mull	
mp = 155–157°C					
b) 2,5-di-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene	1.4	singlet	A (9H)	3500	O—H
	4.3	singlet	B (2H)	3050	C—H (aromatic)
	7.1	singlet	C (2H)	1500, 1550	C=C (aromatic)
				1460	C—H (CH_3)
				1380	C—H (CH_2)
				870, 850, 790	C—H (outside plane)
white	solv.	CCl_3D		nujol mull	
mp = 213°C					
c) 2,5-di-t-butyl-1-isobutyl-benzene	0.95	singlet	A (9H)	3050	C—H (aromatic)
	0.98	singlet	B (9H)	1615, 1500	C=C (aromatic)
	1.3	doublet	C (6H)	1460	C—H (CH_3)
	1.8	multiplet	D (1H)	1380	C—H (CH_2)
	2.7	quadruplet	E (2H)	830, 800	C—H (outside plane)
	6.9	multiplet	F (3H)		
yellow	solv.	CCl_4		CCl_4	
mp = 79–81°C					

ducts was detected in the aqueous layer; the benzene layer was concentrated and yielded a white solid which was filtered and recrystallized from benzene; after extracting benzene from the residue, a viscous red-brown oil was obtained; this material was treated with hexane and a white solid precipitated. Column chromatography on silica gel using benzene-hexane (1 : 1) as eluent yielded: 2-t-butyl-5-isobutyl-1,4-dihydroxybenzene (ix), 52%; 2,5-di-t-butyl-1,4-dihydroxybenzene (x); 32%; 2,5-di-t-butyl-1-isobutylbenzene (xi), 16%; Table 2 summarizes the physical and spectral data of the products.

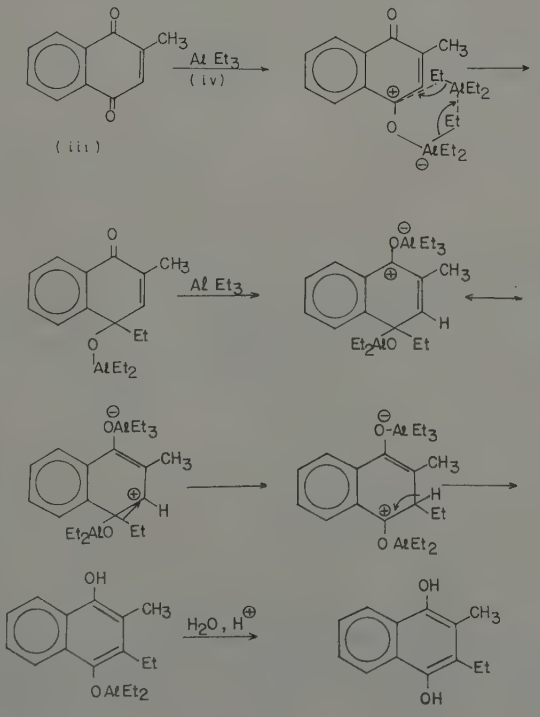
Benzene and ether were purified according to methods already described [7, 8]; hexane, HCl, (iii) and (v) were commerically available; (ii) and (iv) were distilled in a vacuum line under inert atmosphere at 150°C.

Ionization ratios defined as $I = (A - A_B)/(A_{BH^\oplus} - A)$ were obtained using values of A, A_B, and $A_{BH^\oplus}$ at 206, 244 and 333 nm for pK_1 and 275 and 333 nm for pK_2; these ratios showed only small deviations depending on the selected wavelength. The data of percent $HClO_4$ values were taken from Boyd [9]; the conversion of molarities to % w/w $HClO_4$ obeys the following equation obtained by least squares: % w/w $= -0.0130 + 10.1855C_{H^\oplus} - 0.5592C^2_{H^\oplus} + 0.0122C^3_{H^\oplus} + 0.0028C^4_{H^\oplus} - 0.00036C^5_{H^\oplus} + 0.00001C^6_{H^\oplus}$ with R (linear correlation coefficient) $= 0.9999$ and $S(y)$ (standard deviation) $= 0.00029$.

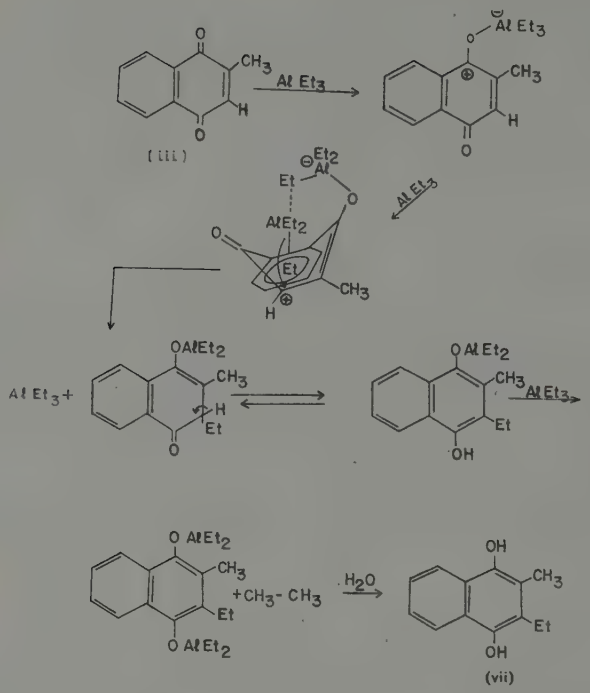
Results and Discussion

The reactions of (i) and (iii) with alkylaluminiums provide results susceptible of being explained with schemes similar to those which justify the action of alkylaluminiums on compounds of high electron density [10, 11]. The formation of the corresponding hydroquinones follows the general pattern of reduction of carbonyl compounds by proton exchange from alkylaluminium to carbonyl group and further aromatization [2, 3]. In the reaction of (iii), the formation of hydroquinone alkylsubstituted in the only free site may be interpreted in two manners:

1) Addition 1,2 to carbonyl group and further transposition using trisalkylaluminium as Lewis acid (12] (Scheme 1).

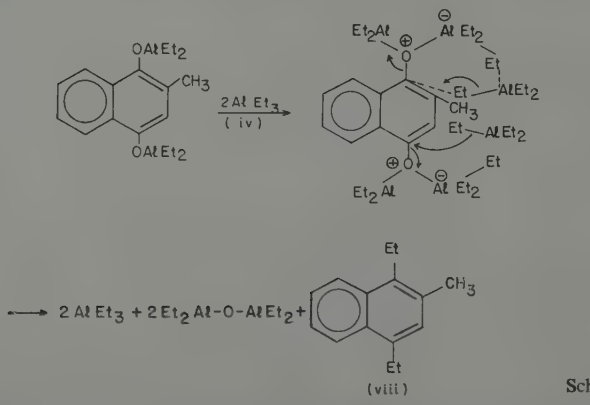


Scheme 1



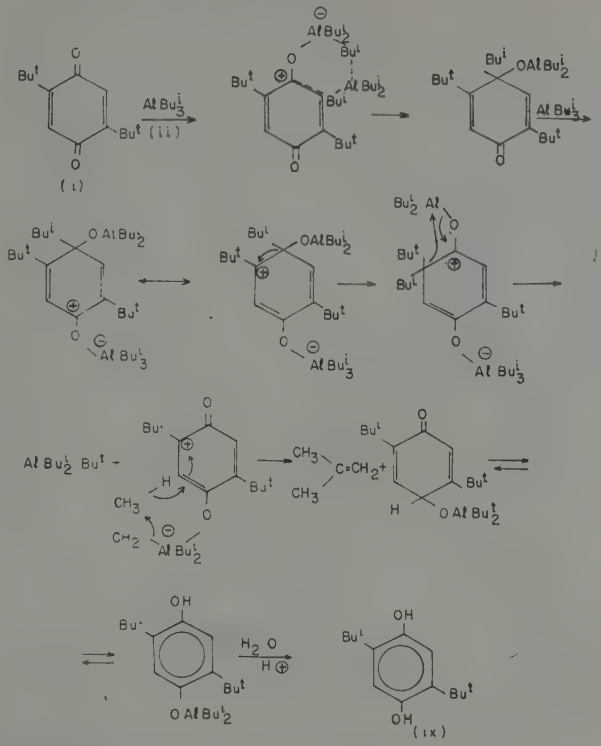
Scheme 2

2) Addition 1,4 to α, β unsaturated carbonyl compund [13] (Scheme 2).

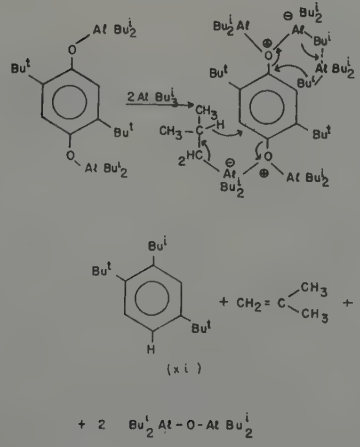


Scheme 3

viii may derive from the intermediate diphenoxyde involved in the interpretation of hydroquinone by coordination of two alkylaluminiums and further substitution of oxygen by alkyl (Scheme 3).



Scheme 4



Scheme 5

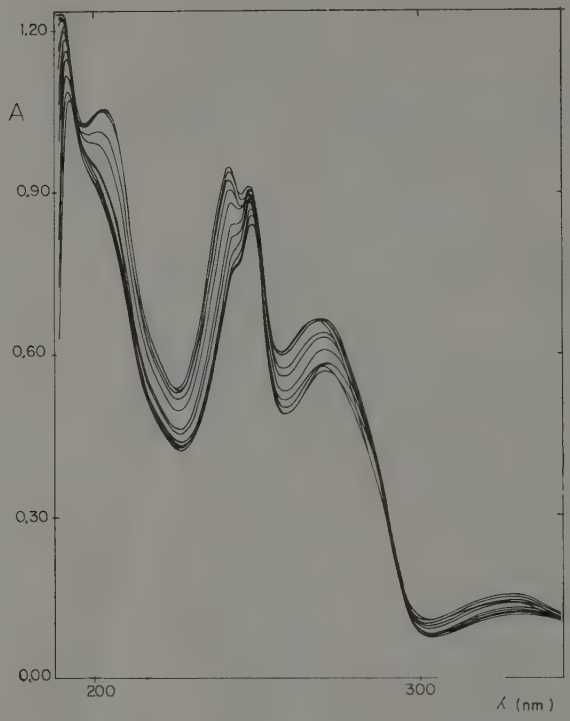


Fig. 1. Absorption UV-spectra of 2-methyl-1,4-naphthoquinone in the acidity range 0.0831 to 2.30 mol dm^{-3} $HClO_4$

In a similar fashion may be interpreted (xi) in the reaction i–ii; the greater size of the isobutyl group permits only a single substitution, instead of the double oxygen substitution; this steric effect is shown in Scheme 5. In this reaction ix is also obtained by alkylsubstitution of one of the t-butyl groups (Scheme 4).

A detailed study of UV spectra of (iii) as function of the acidity in aqueous medium reveals that this species behaves as a weak base and leads to two differentiated acidity regions: 0.0831 to 2.30 mol dm^{-3} $HClO_4$ (Fig. 1) and 2.30 to 5.00 mol dm^{-3} (Fig. 2); the pK values obtained show that the two equilibria do not overlap but are very close to each other. Table 3 collects values of the ionization constants obtained at different wavelengths with eqs. (1), (2) and (3); the statistical parameters reveal that the function X behaves better in the lower acidity range, while X_0 and M_c do so in the higher. The values $pK_1 = -0.922$ and $pK_2 = -4.065$ evidence that the basic character of the carbonyl groups is markedly different and, therefore, show different reactivity with compounds of high density of charge.

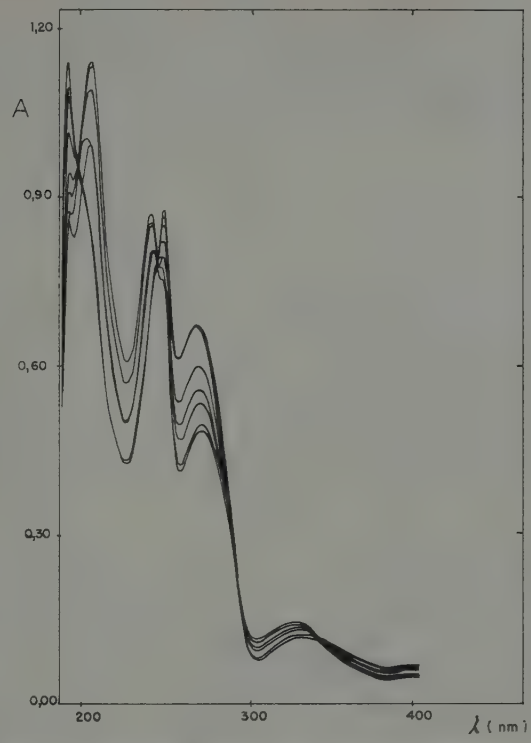


Fig. 2. Absorption UV-spectra of 2-methyl-1,4-naphthoquinone in the acidity range 2.30 to 5.00 mol dm^{-3} $HClO_4$

Table 3. Results of ionization constants and statistical parameters obtained by least squares with eqs. (1), (2) and (3) (2-methyl-1,4-naphthoquinone)

	0.083 to 2.30 mol dm^{-3} $HClO_4$			2.30 to 5.00 mol dm^{-3} $HClO_4$	
	206 nm	244 nm	333 nm	275 nm	333 nm
Eq. (1)					
pK	−0.920 ± 0.041	−0.823 ± 0.080	−0.755 ± 0.056	−3.880 ± 0.123	−4.087 ± 0.169
$S(y)$	0.082	0.060	0.047	0.127	0.055
R	0.9968	0.9931	0.9930	0.9958	0.9979
Eq. (2)					
pK	−0.931 ± 0.144	−1.130 ± 0.104	−0.995 ± 0.34	−3.917 ± 0.134	−4.227 ± 0.167
$S(y)$	0.168	0.064	0.021	0.127	0.048
R	0.9755	0.9890	0.9986	0.9958	0.9982
Eq. (3)					
pK	−1.004 ± 0.040	−0.934 ± 0.079	−0.806 ± 0.041	−4.039 ± 0.138	−4.240 ± 0.228
$S(y)$	0.052	0.058	0.030	0.127	0.107
R	0.9979	0.9910	0.9972	0.9958	0.9941
	pK_1[a] = −0.922 ± 0.069			pK_2[a] = −4.065 ± 0.160	

[a] Averaged results obtained with different wavelengths using eqs. (1), (2) and (3); $S(y)$ = standard deviation; R = multilinear correlation coefficient

The protonation sites should be assigned based on the higher steric effect exerted by methyl group on α-carbonyl as compared with β-carbonyl. Also, the donor character of the methyl group leads to a more stable protonated form in the β-carbonyl. From this fact, it can be thought that Scheme 1 is preferred to Scheme 2. A similar acidbase study was unnecessary for (i).

References

[1] Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. VIII, Benzoquinones and Related Compounds: Amsterdam: Elsevier (1964).
[2] Mole, T., and J. R. Surtees: Aust. J. Chem. **17** (1964) 961.
[3] Ashby, E. C., J. Laemle and H. M. Newmann: J. Amer. Chem. Soc. **90** (1968) 5179; Ashby, E. C., and J. H. Simon: J. Org. Chem. **35** (1970) 1034.
[4] Cox, R. A., and K. Yates: J. Amer. Chem. Soc. **100** (1978) 3861.
[5] Cox, R. A., and K. Yates: Can. J. Chem. **59** (1981) 2116.
[6] Marziano, N. C., G. M. Cimino and R. Passerini: J. Chem. Soc., Perkin Trans. II: **1973**, 1915; Marziano, N. C., P. G. Traverso, A. Tomasin and R. Passerini: J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1977**, 309.
[7] Bender, P., and G. T. Furnkwa: Ind. Eng. Chem. **44** (1952) 387.
[8] Morgan, S. O., and H. H. Lowry: J. Phys. Chem. **34** (1930) 2385.
[9] Boyd, R. H.: J. Phys. Chem. **67** (1963) 737.
[10] Coates, G. E., M. L. H. Green, P. Powell and K. Wade: Les Bases de la Chimie des Composees Organometalliques: Paris: Gauthier Villars 1970.
[11] Nesmeyanov, A. N., and R. A. Sotolik: The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Amsterdam: North Holland 1967.
[12] Coodwins, S., and B. Witkof: J. Amer. Chem. Soc. **79** (1959) 179.
[13] Shine, H. J.: Aromatic Rearrangements: Amsterdam: Elsevier 1967.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 897–908

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Republica Argentina

The Equilibrium Constants and Quantum Tunneling Tautomerism for the Anticodon Bases of t-RNA for Alanine

By **L. Lazo, A. M. Tejo, O. M. Sorarrain** and **H. A. Roncaglia**[1]

With 6 Figures and 3 Tables (Received 28th September 1987)

Abstract

In this paper we have studied the potential curves for the H displacement between some normal and ab-normal forms corresponding to the anticodon bases of the t-RNA for alanine: hypoxanthine, guanine and cytosine. These potential curves were calculated using the CNDO/M-SCF-CI method for obtaining a set of singlet excited states.

The equilibrium constants between the tautomeric forms and their tunneling times were derived from the calculated potential curves. Then, we discussed the possibilities of normal and ab-normal pairing between the t-RNA and m-RNA during the synthesis of the proteins in the ribosomes.

Introduction

The t-RNA for the molecule of alanine is a chain of almost 80 nucleotides. For this molecule the bases related with the molecule of RNA: guanine, cytosine, adenine, uracil and another group of seven bases, which are very similar to the classical ones, complete the whole molecule of t-RNA. In the full molecule of t-RNA, every nucleotide is arranged by a molecule of ribose, a phosphate group and any one of the eleven bases already mentioned. The work of several authors, i.e.: Apgar, Everett and Holley [2], Craig and Craig [4], Penswick and Holley [15] and Holley et al. [7] have given a complete knowledge of the molecular structure for t-RNA for alanine.

The structure of the t-RNA for alanine was determined by Holley et al. (1965), and it is far beyond any complete theoretical study, but some procedures of quantum chemistry can be applied on the three nucleotides involved in the transfer of the alanine.

The function of every molecule of t-RNA is to locate a molecule of alanine in the right place in the RNA messenger. The RNA messenger bonded to the ribosomes leads the synthesis of proteins, and every aminoacid is coded by three bases, for example G, C, C for alanine. These nucleotides define the site of the alanine in the m-RNA and they are called the codon. In the synthesis of proteins this codon is transitory linked through hydrogen bonds to bases I, G, C belonging to t-RNA for alanine. The matching between the bases are given as I—C, G—C, C—G. The nucleotides of the t-RNA for alanine are called the anticodon characteristic of that molecule and it is placed almost in a central position, that is in the middle of the lineal structure of the t-RNA molecule.

For everyone of the 20 aminoacids involved in the synthesis of proteins there are different molecules of t-RNA. Every molecule of t-RNA corresponding to every amino-

[1] L. Lazo, A. M. Tejo, O. M. Sorrarain and H. A. Roncaglia, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, República Argentina. Member Comisión de Investigaciones Científicas.

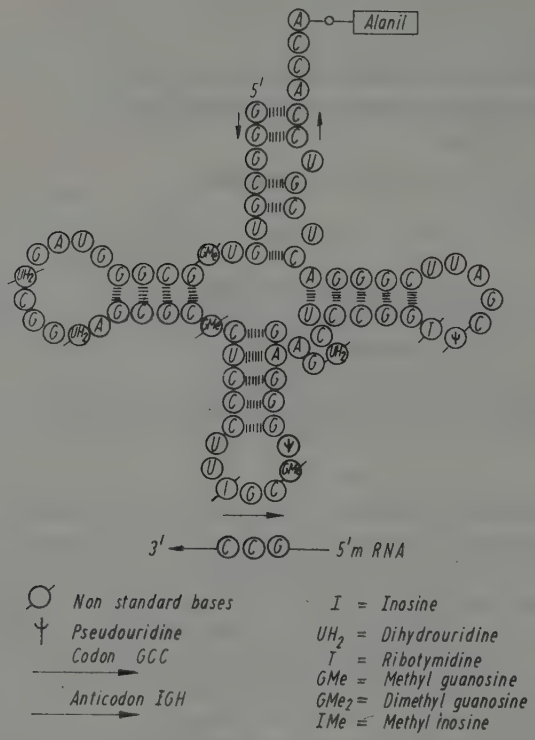


Fig. 1. Molecule of t-RNA for alanine. Linear structure (Anticodon = IGC)

acid have approximately 80 nucleotides (PM 25000) making a simple chain of covalent bonds. In other words, they are very similar and their structure will be described as following: one terminal of the chain (the 3-terminal) always finishes with the sequence CCA (citidylic acid, citidylic acid, adenylic acid). The other terminal (the 5-terminal) is generally adenylic acid. Although there is only one chain, most bases join in pairs of hydrogen bonds. The molecule of t-RNA turn as hairpins in several places and the bases are disposed in a double heliocoidal way similar than the DNA molecule. The hydrogen bonds are built by the adenine-uracil and guanine-cytosine bases (Fig. 1).

In this paper we consider the anticodon bases of the t-RNA for alanine. This molecule has 77 nucleotides given in the sequence of Fig. 1. This sequence contains a large number (9/77) of non-standard bases. The non-standard bases are those ones different from the standards because they have one or more methyl groups. The structure of t-RNA for many aminoacids have been determined and the sequences of bases are very

similar for all types of t-RNA. The t-RNA for alanine folded as a leaf of trefoil can be considered as a typical t-RNA molecule. For this molecule we have:

1—The 3-terminal has a sequence ACC and a fourth nucleotide. The aminoacid is always bonded to adenylic acid of this terminal.

2—From the 3-terminal of the molecule, the first hairpin has seven non-paired bases which contains the sequence 5-T pseudo UCG-3′. The bond connected with the ribosomal surface belongs to this molecular region (right hand of Fig. 1).

3—Another hairpin is made with the bases C, UH_2, G, A (at the right group of bonded bases, Fig. 1).

4—The third hairpin has 7 non-paired bases. The anticodon considered in this paper is included in this molecular region. The anticodon toward the 3-terminal is joined with a purine and toward the 5-terminal with a molecule of uracil. The molecules of I, G, C are called the anticodon and there are hydrogen bonded with the CCG bases of the m-RNA belonging to ribosomes during the process of transfering the molecule of alanine to the polypeptidic chain.

5—The fourth hairpin has eight nucleotides with non hydrogen bonded bases, and it is fairly rich in UH_2 (Dihydrouridine). This region of the molecule is bonded with the specific enzyme aminoacil sintetase (left hand side of Fig. 1).

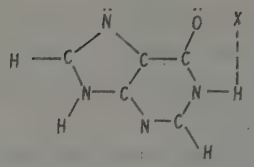
The adenosine of the 3-terminal and the aminoacid alanine are joined by means of a covalent bond between the carboxylic group of the aminoacid and the terminal of the ribose belonging to t-RNA molecule. We called this bond the aminoacilic one.

The energy required for the aminoacilic bond results from the high energy pyrophosphate bond P ~ P of the ATP (adenosine triphosphate). Previously, to bonded AA ~ t-RNA compounds (AA activated aminoacid), the aminoacids are activated by enzymes of aminoacil sintetases to give AA ~ AMP. In these compounds the carboxilic group of the aminoacid is joined by means of a high energy bond with the adenilic acid of the AMP (adenosine monophosphate), that is, we have

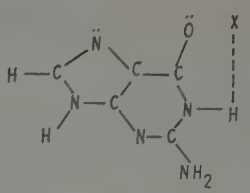
$$AA + ATP \rightleftarrows AA \sim AMP + P \sim P$$

The intermediate compound AA ~ AMP remains strongly bonded with the enzyme until the collision with the t-RNA. Then, the enzyme transfers the aminoacid to the 3-terminal of the t-RNA molecule. Later, the last molecule transfer the aminoacid, alanine, for placing the aminoacid in the polypeptidic chain and the process of transferring the aminoacid is finished.

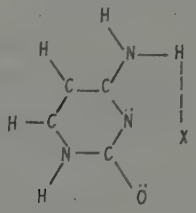
In this paper, we consider the keto-enol and amino-imine tautomerisms which result from electronic transitions between the fundamental and some lowest singlet states. The molecules of hypoxanthine I, guanine G and cytosine C are given in Fig. 2. The molecular forms given in this figure will be denoted with *N* in the following Fig. 3–6, and also the tautomers which appears from the movement of the H indicated with dashed lines in Fig. 2. The forms with H at the end of these lines will be called I*, G*, and C* and denoted with T in Fig. 3–6. Watson [22] has also pointed out that the bases I*, G*, and C* occuring in these forms have another pairing scheme than normal



a. Hypoxantine



b. Guanine



c. Cytosine

Fig. 2. Molecules of hypoxanthine and guanine, Keto-enol tautomers. Molecule of cytosine. Amino-imino tautomers,

– – – represents the movement of the proton between the conformations. Molecules of hypoxanthine (a), guanine (b), cytosine (c)

ones shown in Fig. 2. These ab-normal pairing, depend on the changed possibilities for the formation of hydrogen bonds. Incorporation of these tautomeric forms may then lead to ab-normal transferring in the polypeptidic chain leading to mutations, Löwdin [12].

Then, it is very interesting to calculate some processes of tautomerism, for example, the process resulting from excitation by radiation from the fundamental level to some excited singlet states. For this purpose, we have calculated the equilibrium constants K_e and tunneling times τ in order to analyse the incidence of radiation on the normal or ab-normal pairing in the transfer of aminoacids by means of t-RNA to the polypeptidic chain joined to the ribosomes.

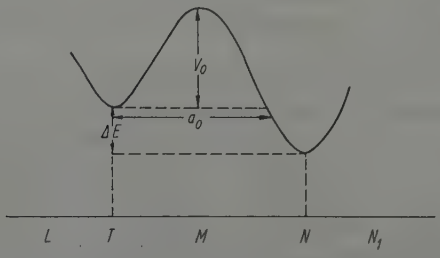


Fig. 3. Typical double well potential. Parameters used in the calculations

The Quantum Mechanisms and Tautomeric Forms

The keto-enol and amino-imino result from the motion of a proton given in Fig. 2 under a double well potential. These tautomerisms may be characterized by moving a proton from one electron pair to another as it is shown in Fig. 2. A double well potential has two minima which are generally of different heights. A typical asymmetric double well potential is represented in Fig. 3.

Let us consider a typical double well representing the whole set of potentials given in Fig. 4–6. The right hand well has been smeared out so that there is no back tunneling. For the right hand side (MNN_1 in Fig. 3) we assume that the deepest well is rather parabolic and charcterized by the function $\alpha(x - x_1)^2$, being x and x_1 the coordinates of the proton in a typical and the minimum energy position (x_0 is the position for N_1 Fig. 3). A particule in such well will be a harmonic oscillator with frequency $\nu_N = (\alpha/4\pi^2 m)^{1/2}$ which is a quantity proportional to $m^{1/2}$, being m the mass of the proton and α the characteristic value for the parabolic fitting of the right hand side MNN_1 of the double well potential. The quantum mechanics predict that the wave packet representing the proton movement is going to hit the barrier ν times per second, and the possibility of tunneling between both tautomers become important enough for theoretical study.

The quantum mechanical background for the calculation of the equilibrium constants between different tautomers has been reported by several authors: Löwdin [12], Rein and Harris (1965), and Marañon [19]. Now we briefly summarize some typical parameters of the tunneling process corresponding to double well potential barriers.

The probability of an incident particule tunneling through a barrier depends on the WKB approximation on the quantity S, given by

$$S = (2\pi/h) \int_{x_1}^{x_2} \{2m(V(x) - E)^{1/2}\}\, dx \tag{1}$$

where m and E are the mass and energy of the proton, $V(x)$ is the potential energy at position x, and x_1, x_2 the turning points (limits of the classically forbidden portion of the path), defined by:

$$V(x) \geqq E \qquad x_1 \leqq x \leqq x_2$$

For a parabolic barrier of height V_0 and a_0, the expression for S becomes

$$S = (\pi a_0/2h)\,(2mV_0)^{1/2} \tag{2}$$

The probability g that the incident particule will penetrate the barrier at the minimum energy is given by:

$$g = e^{-2s}$$

Then, if the proton is incident upon the barrier ν times per second, the tunneling rate per second, defined as frequency of penetration per particule at the minimum tunneling, is given by

$$c = g\nu. \tag{4}$$

For an isolated molecule, the deviation from the equilibrium between the normal and tautomeric forms decay exponentially, that is, it is given as $\exp(-(c_N + c_T)\,t)$, being

$$\tau = (c_N + c_T)^{-1} \tag{5}$$

The characteristic tunneling time τ, which can be defined as time needed for a departure from tunneling equilibrium to be reduced by $1/e$ of its original value. Assuming that both minima are nearly parabolic (right hand given by MNN_t and left hand LTM Fig. 3) for both tautomers, the equilibrium proton distribution between both conformations can be estimated from the harmonic oscillator partition function in the following way:

$$K_e = \frac{n_T}{n_N} = \exp(-\Delta E/KT)\,\frac{\exp(-h\nu_T/2KT)\,(1 - h\nu_N/KT)}{\exp(-h\nu_N/2KT)\,(1 - h\nu_T/KT)} \tag{6}$$

with K Boltzman's constant; T = Absolute temperature
ν_N oscillator frequency, normal form
ν_T oscillator frequency, ab-normal form

In the last expression ΔE is the difference between the minimum energies corresponding to both conformations.

The numerical values for ν, g, ν_N and ν_T are used for the calculation of the parameters τ and K. A typical double well potential representing everyone of those given in Fig. 4–6 is shown in Fig. 3.

For the calculation of the frequencies ν_N and ν_T which appear in formula (6) we have considered two different parabolic approximations for the regions MNN_t and LTM (right and left hand side). We have taken 20 values for (x, y) in each parabolic curve given by

$$y - y_0 = \alpha(x - x_0)^2 .$$

In the last formula, x_0, y_0 denote the coordinates for every minimum, the normal and the ab-normal ones. For the fitting we have used the last square fitting. The values a_0 and V_0 were determined as shown in Fig. 3.

Numarical Results. Equilibrium Constants and Normal and Ab-Normal Pairing between the t-RNA and m-RNA resulting from Radiative Excitation

We have considered the barriers for the displacement of the proton H, between the keto-enol or amino-imino positions given in Fig. 2. These movements are indicated with dashed lines, and the path for the calculation was taken with a value of 0.1 Å between neighbour points. The whole displacement was of 4 Å, that is, we have considered 40 points in our analysis. For the excited singlet states, the wave functions were generated from the ground state occupied and virtual orbitals, using a configuration interaction, procedure with the sixty lowest energy states. Then, for every considered

singlet state, we have

$$\psi_i = \sum c_{ij} \Phi_j$$

being

$$\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_l \bar{\varphi}_K \cdots \varphi_n \bar{\varphi}_n| - |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_l \varphi_K \cdots \varphi_n \bar{\varphi}_n|\}$$

in the last expression we consider a closed ground state with 2n electrons. The φ_l denotes a typical molecular spin orbital, and Φ_j the configuration defined by the transition between the occupied φ and the virtual k molecular orbitals, in the usual way given by People (1970), that is, Φ_j is a standard singlet configuration or Slater determinant. In other words, we have $i = 1, 2 \ldots 6$ and $j = 1, 2 \ldots 60$. Calculations were performed on a IBM/4331 and the program was obtained from Quantum Chemistry Program Exchange (see reference QCPE). We have taken 60 configurations because it was felt from our checking proofs including more configurations, and former literature that inclusion of more determinants could probably not qualitatively alter the present finding. Downing (1974). Finally the molecular structures for the three molecules have been taken from the tables of Sutton [21].

For small molecules, semiempirical theories have been superceded by ab-inito calculations, but for moderate and large molecules, these calculations are highly costly, and not necessarily more reliable than semiempirical methods. This is particularly true for excited state properties were ab-inito calculations encounter extreme difficulties, and conflicted results have been reported even for small molecules, i.e.: Mc Murchie and Davidson [14] or Buenker et al. [3]. Also, for a barrier corresponding to the ground electronic state, one of us has found a disagreement between calculations and the experiment using an ab-inito method, see Pousa et al. [17]. In contrast, semiempirical methods have provided for many years reliable spectroscopic calculations, that have found widespread applications, for example, the π–π^*transitions (occupied π, virtual π^*) provide a good qualitative understanding of the spectroscopic properties of visual pigments, Honig [8].

However, from the previous considerations, we concluded that for a large number of related problems, such as the description of excited nucleic bases for which all valence electrons must be included, semiempirical methods are mandatory considering their cost and reliability. Similar calculations have been made by Marañon et al. [13], Grinberg et al. [6] or Abdulnur [1].

For the correct location of each aminoacid in the ribosomal chain, it is necessary a correct codon-anticodon interaction. The process of tautomerism is one possible way of ab-normal pairing of the codon-anticodon bases (for details, see Löwdin [12]). In the following part of this paragraph, we analyse the possibilities for the keto-enol or amino-imino tautomerisms, as a result of the radioactive excitation from the ground to some singlet excited states (triplet states arise mainly from molecular collisions). For the analysis, we have calculated the equilibrium constants K_e corresponding to quantums tunneling tautomerism between those conformations. The three anticodon bases in-

volved in the transfer of an aminoacid (alanine in this paper) are considered in their study. For the reader interested in more details about t-RNA, see for instance, Watson [22], Levitt [11] or Steitz [20].

The transformation between the tautomers of the molecules which form the anticodon, have a clear effect on the hydrogen bonds between the m-RNA and the t-RNA molecules. The tautomerism derived in the molecular forms (other and of the dashed lines, Fig. 2) I*, G* and C*. These molecular forms permit another pairing pattern than normal, that is, G*–T, I*–T or C*–A, Löwdin [12]. For the singlet states considered in this study, we analyze the relationship between the keto-enol or amino-imino using their equilibrium constants. In general, for the singlet states of the molecule of hypoxanthine, the relationship between the normal form (keto) and ab-normal (enol) one oscillates between 10^{-22} and 10^{-7} for the six states considered in this study. The first and second singlet states are more stable in the normal N than the other ones. On the contrary, the 5th and 6th states are more favourable for the enol conformation than the 1st and 2nd ones. Although in all states the keto form is dominant, for the first and second states only one molecule every 10^{28} (1st singlet) or 10^{22} (2nd state) are able to give ab-normal pairing between the RNA molecules, but this number drastically decrease for the 5th and 6th states, because for these states the enol form is relatively important as a cause of ab-normal pairing, for example, 1 every 10^{7} hypoxantine molecules for the 5th excited state. The relaxation times τ for fluctuations around the equilibrium values of K gives the time for decreasing to $1/e$ of its original values. The potential curves for the molecule of hypoxantine are given in Fig. 4 and the equilibrium constants and tunneling times, in Table 1.

Table 1. Singlet States Tunneling times τ and equilibrium constants Hypoxantine

Level	Singlet	
	τ (s)	K
1	0.491×10^{-10}	0.102×10^{-28}
2	0.484×10^{-10}	0.301×10^{-22}
3	0.107×10^{-8}	0.136×10^{-20}
4	0.440×10^{-4}	0.126×10^{-20}
5	0.436×10^{-4}	0.126×10^{-7}
6	0.611×10^{-3}	0.808×10^{-11}

For the molecule of guanine the substitution of the H of the hypoxanthine with the group NH_2 (see Fig. 2) has a remarkable influence on the potential curves in the keto-enol transformation. The variations of the potentials derive on drastic changes on the equilibrium constants between both molecular conformations. For example, the ab-normal enol form is clearly favoured for the first and fourth excited singlet states, that is, the excitation by means of radiation absorption from the ground to these excited states make T* clearly dominant and the ab-normal pairings are almost the rules for these states. On the contrary, for the singlets 5th and 6th the normal form is dominant,

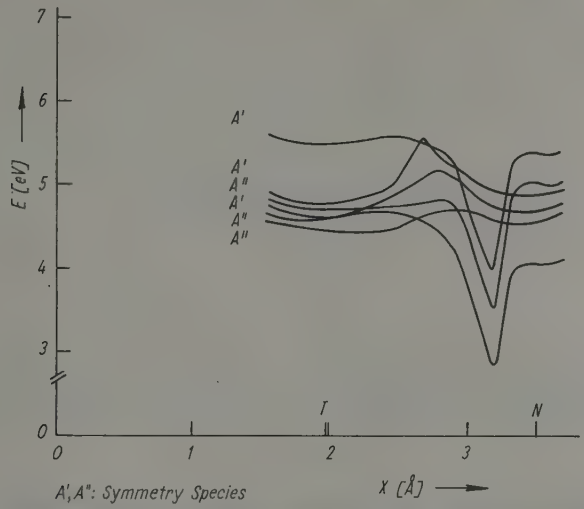


Fig. 4. Keto and enol conformations. The N and T tautomers assumed at the bottom of the valleys. Potential curves. Singlet states, molecules of hypoxanthine

because for the last states only one pairing between 10^{10} (5th) or 10^{7} (6th state) are ab-normal ones. The potentials for the molecule of guanine are given in Fig. 5, and the equilibrium constants and tunneling times τ, in Table 2.

Table 2. Singlet States Tunneling times τ and equilibrium constants Guanine

Level	Singlet	
	τ (s)	K
1	0.121×10^{-16}	0.181×10^{5}
2	0.911×10^{-13}	0.102×10^{2}
3	0.424×10^{-12}	0.991×10^{1}
4	0.790×10^{-6}	0.420×10^{3}
5	0.469×10^{-12}	0.399×10^{-10}
6	0.136×10^{-11}	0.645×10^{-7}

For the molecule of cytosine the amino-imino forms are alternatively dependent of the excited singlet state, for example, the imino form is dominant for the first state and the amino form for the second one. The equilibrium constants for n_T/n_N oscillate from 10^{9} to 10^{-6}, that is, there is a wide variation for the values of K_e and pairing must be normal or ab-normal depending on the excited state. The potential curves for cytosine are given in Fig. 6, and their values for K_e and τ in Table 3.

Although the approximations for the potential curves are not very good for all methods available today (ab-initio or semi-empirical) different values for a_0, V_0 taken

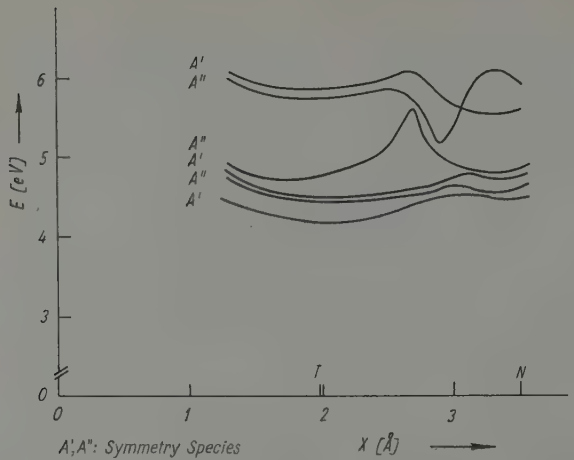


Fig. 5. Keto and enol conformations. The N and T tautomers assumed at the bottom of the valleys. Potential curves. Singlet states, molecule of guanine

by Löwdin [12] show that they do not probably alter qualitatively the finding derived from potentials used in theoretical calculations. Finally we have not found experimental values for the equilibrium constants of these bases which can be directly compared with

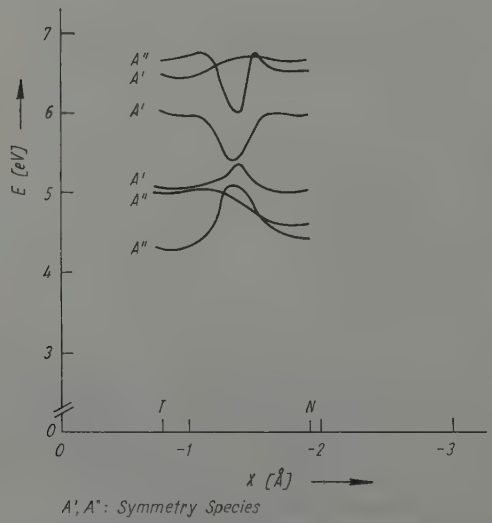


Fig. 6. Amino and imino conformations. The N and T tautomers assumed at the bottom of the valleys. Potential curves. Singlet states, molecule of cytosine

Table 3. Singlet States Tunneling times and equilibrium constants Cytosine

Level	Singlet	
	τ (s)	K
1	0.133×10^{-3}	0.130×10^{9}
2	0.234×10^{-12}	0.348×10^{-6}
3	0.224×10^{-12}	0.232×10^{-1}
4	0.143×10^{-5}	0.153×10^{6}
5	0.101×10^{-9}	0.427×10^{2}
6	0.190×10^{-8}	0.471×10^{1}

our calculations, although these are some measurements of K_e for the ground state of the pyrimidine bases, Katritzky and Waring [9, 10]. From these measurements somewhat less than $1^0/_{00}$ of these bases may occur in the tautomeric forms.

Conclusions

The equilibrium constants between the keto-enol and amino-imino conformations are quite variable for the studied singlet states. For some states the enol and imino forms are dominant and the ab-normal pairing may occur for these states. Then, the synthesis of the proteins may be ab-normal and the aminoacid wrongly located in the m-RNA of the ribosomes. For other states the keto and amino forms are dominant and the codon-anticodon interaction should follow the normal rules in their pairings.

References

[1] Abdulnur, S.: "Quantum Science, Methods and Structure". New York: Plenum Press, pp. 467 to 475.
[2] Apgar, J., G. A. Everett and R. W. Holley: Proceedings of the National Academy of Science **53** (1965) 546.
[3] Buenker, R. J., S. D. Peyerimhoff and S. Shih: J. Chem. Phys. **69** (1978) 3882.
[4] Craig, L. C., and D. Craig: "Technique of Organic Chemistry". Vol. III, Part I: Separation and Purification, Interscience Publishers, Inc. 1956.
[5] Downing, J. W., J. Michl, P. Jorgensen and E. W. Thulstrup: Theor. Chim. Acta **32** (1974) 2192.
[6] Grinberg, H. A., C. Capparelli, A. Spina, J. Marañon and O. M. Sorarrain: J. Phys. Chem. **85** (1981) 2751.
[7] Holley, R. W., J. Apgar, G. A. Everett, J. T. Madison, M. Marquisee, S. H. Merrill, R. Penswick and A. Zamir: Science **147** (1965) 1462.
[8] Honig, B.: Ann. Rev. Phys. Chem. **29** (1978) 31.
[9] Katritzky, A. R., and A. J. Waring: J. Chem. Soc. (1962) 1540.
[10] Katritzky, A. R., and A. J. Waring: J. Chem. Soc. (1963) 3046.
[11] Levitt, M.: Nature **224** (1969) 759.
[12] Löwdin, P. O.: "Quantum Genetics and the Aperiodic Solid". Preprint Q B 7, Quantum Chemistry Group, Uppsala University 1963.
[13] Marañon, J., O. M. Sorarrain, H. Grinberg, S. Lamdan and C. H. Gaozza: J. Theor. Biol. **74** (1978) 11.

[14] McMurchie, L. E., and E. R. Davisdon: J. Chem. Phys. **66** (1977) 2959.
[15] Penswick, R., and R. W. Holley: Proceedings of the National Academy of Sciences. Vol. 53, 1965, No. 3, pp. 543.
[16] Pople, J. A., and D. L. Beveridge: "Approximate Molecular Orbital Theory". New York: McGraw-Hill Company 1970, pp. 16.
[17] Pousa, J. L., O. M. Sorarrain and J. Marañon: J. Mol. Struct. **71** (1981) 31.
[18] QCPE, Quantum Chemistry Program Exchange, Department of Chemistry Indiana University, Bloomington, Indiana 47405.
[19] Rein, R., and F. E. Harris: J. Chem. Phys. **42** (1965) 2177.
[20] Steitz, J.: Nature **224** (1969) 957.
[21] Sutton, L. E.: Chem. Soc., Spec. Publ. **11** (1958).
[22] Watson, J. D.: Science **140** (1963) 17.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 909–912

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Zum Problem der „idealen" Misch-Prandtl-Zahl für flüssige Vielkomponentensysteme

Von **H. Schuberth**[1], **L. Vogel** und **P. Krönert**

Mit 1 Abbildung und 2 Tabellen (Eingegangen am 10. Oktober 1988)

Abstract

On the model system n-hexane/n-dodekane for 60°C, sufficient "ideal" with reference to the concentration course of the logarithm of the kinematic viscosity ν, likewise sufficient "ideality" will be found with reference to the concentration course of the logarithm of the temperature conductivity a. From this sufficient "ideality" results for the logarithm of the Prandtl number Pr, and we conclude improved accomplishment of the relation

$$^{id}\ln Pr = \sum_k x_k \ln Pr_{ok},$$

especially with choice of neighbouring components with short chaining molecules from the homologous n-alkane range.

Darlegung

Wir sind der Frage nachgegangen, unter welchen Umständen eine flüssige Mischung hinsichtlich ihrer durch

$$Pr \equiv \frac{\nu}{a} \tag{1}$$

definierten Prandtl-Zahl einen als „ideal" anzusprechenden Konzentrationsgang zeigen könnte. Sowohl die kinematische Viskosität ν wie die Temperaturleitfähigkeit a sind makrophysikalische Widerspiegelungen gewisser Platzwechsel- und Stoßprozesse der Moleküle, die im erstgenannten Fall als Folge der Fortpflanzung äußerer mechanischer Impulse, im letztgenannten Fall als Folge der Fortpflanzung einer von außen dem System zugeführten Energie (speziell Wärme) anzusehen sind. Wir meinen, daß aus den bereits in [1] für die Mischviskosität genannten Gründen Mischungen von Alkan-Kohlenwasserstoffen niedriger C-Zahl als Modellflüssigkeiten zum Studium „idealer" Misch-Prandtl-Zahlen besonders geeignet sein sollten.

Da benachbarte Komponenten aus der Paraffin-Kohlenwasserstoffreihe aus meßtechnischen Gründen keine deutlichen Differenz-Effekte zeigen würden, wählten wir — wie schon in [1] gehandhabt — das System n-Hexan/n-Dodecan mit den in [1] angegebenen physikalischen Kennwerten für die reinen Komponenten aus, um verschiedenartige Linearitätsbeziehungen zu überprüfen. KRÖNERT hat für 60 °C die Wärmeleitfähigkeit λ [2] und VOGEL nebst Mitarbeitern für die gleiche Temperatur die Dichte ϱ, die spezifische

[1] Prof. Dr. HORST SCHUBERTH, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Schloßberg 2, Halle, DDR-4020.

Wärmekapazität c_p und die kinematische Viskosität ν ermittelt [3]; Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung ausgewählter experimenteller Daten entsprechend den von KRÖNERT in [2] für einige Gemisch-Zusammensetzungen ermittelten Werten.

Tabelle 1. Experimentell ermittelte Stoffwerte für ausgewählte Zusammensetzungen des Systems n-C_6H_{14}/n-$C_{12}H_{26}$ bei 60 °C

x_1	λ [W m^{-1} K^{-1}]	ϱ [kg m^{-3}]	c_p [J kg^{-1} K^{-1}]	ν [m^2 s^{-1}]
0,000	$0{,}1298 \equiv \lambda_{02}$	$719{,}0 \equiv \varrho_{02}$	$2382 \equiv c_{p,02}$	$1{,}102 \cdot 10^{-6} \equiv \nu_{02}$
0,353	0,1260	698,8	2325	$0{,}774 \cdot 10^{-6}$
0,542	0,1229	684,0	2315	$0{,}629 \cdot 10^{-6}$
0,720	0,1192	664,9	2345	$0{,}510 \cdot 10^{-6}$
0,773	0,1180	658,0	2363	$0{,}478 \cdot 10^{-6}$
1,000	$0{,}1102 \equiv \lambda_{01}$	$620{,}2 \equiv \varrho_{01}$	$2508 \equiv c_{p,01}$	$0{,}352 \cdot 10^{-6} \equiv \nu_{01}$

Prüft man für den Impulstransport unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\eta \equiv \nu\varrho \tag{2}$$

für die dynamische Viskosität η die mittleren relativen Abweichungen $|\overline{\Delta y}|/y_{exp}$ der experimentellen Daten von den Linearitätsbeziehungen

$$\eta = \sum_k x_k \eta_{ok} \tag{3a}$$

$$\ln \eta = \sum_k x_k \ln \eta_{ok} \tag{3b}$$

$$\nu = \sum_k x_k \nu_{ok} \tag{3c}$$

$$\ln \nu = \sum_k x_k \ln \nu_{ok} \tag{3d}$$

mit $\eta_{01} = 218{,}2 \cdot 10^{-6}$ kg m^{-1} s^{-1} und $\eta_{02} = 792{,}3 \cdot 10^{-6}$ kg m^{-1} s^{-1}, so findet man

im Fall der Gl. (3a) 10,8%, im Fall der Gl. (3c) 9,1%,

im Fall der Gl. (3b) 1,0%, im Fall der Gl. (3d) 0,36%.

Danach erscheint Gl. (3d) besonders favorisiert, für beliebige Mischungen eine Exzeß-Viskosität gemäß

$$\Delta^E \ln \nu \equiv \ln \nu - \ln \nu \equiv \ln \nu - \sum_k x_k \ln \nu_{ok} \tag{4}$$

festzulegen, wie wir das bereits bei früheren Untersuchungen gehandhabt hatten [4].

Prüft man für den Wärmetransport unter Berücksichtigung der Beziehung

$$a \equiv \frac{\lambda}{\varrho c_p} \tag{5}$$

für die Temperaturleitfähigkeit a die mittleren relativen Abweichungen $|\overline{\Delta y}|/y_{exp}$ der experimentellen Daten von den Linearitätsbeziehungen

$$\lambda = \sum_k x_k \lambda_{ok} \tag{6a}$$

$$\ln \lambda = \sum_k x_k \ln \lambda_{ok} \tag{6b}$$

$$a = \sum_k x_k a_{ok} \tag{6c}$$

$$\ln a = \sum_k x_k \ln a_{ok} \tag{6d}$$

mit $a_{01} = 7{,}0870 \cdot 10^{-8}\ m^2\ s^{-1}$ und $a_{02} = 7{,}5789 \cdot 10^{-8}\ m^2\ s^{-1}$, so findet man

im Fall der Gl. (6a) 2,8%, im Fall der Gl. (6c) 5,3%,

im Fall der Gl. (6b) 1,5%, im Fall der Gl. (6d) 0,33%.

Danach erscheint hier Gl. (6d) besonders favorisiert, für beliebige Mischungen eine Exzeß-Temperaturleitfähigkeit gemäß

$$\Delta^E \ln a \equiv \ln a - {}^{id}\ln a \equiv \ln a - \sum_k x_k \ln a_{ok} \tag{7}$$

festzulegen, und wir meinen annehmen zu können, daß sich die für das gerade untersuchte System n-Hexan/n-Dodecan experimentell gefundenen ohnehin relativ kleinen Exzeßwerte mit Sicherheit noch weiter verkleinern würden, je enger man den Abstand der beiden Komponenten innerhalb der Alkan-Reihe wählt.

Die bisher mitgeteilten Befunde legen es nun nahe, zu vermuten, daß sich als Exzeßgröße der Prandtl-Zahl für flüssige Mischungen nicht die Prandtl-Zahl selbst, sondern ihr natürlicher Logarithmus eignen sollte. In der Tat erbringt die Analyse hinsichtlich der Linearität der gemäß (1) definierten Prandtl-Zahl

$$Pr = \sum_k x_k Pr_{ok} \tag{8a}$$

$$\ln Pr = \sum_k x_k \ln Pr_{ok} \tag{8b}$$

am vorgegebenen System mit $Pr_{01} = 4{,}967$ und $Pr_{02} = 14{,}540$

im Fall der Gl. (8a) 13,8%

und im Fall der Gl. (8b) 0,23%,

bezogen auf die mittleren relativen Abweichungen von (8), und favorisiert somit eindeutig die Gl. (8b), für beliebige „nichtideale" Mischungen eine Exzeß-Prandtl-Zahl gemäß

$$\Delta^E \ln Pr \equiv \ln Pr - {}^{id}\ln Pr \equiv \ln Pr - \sum_k x_n \ln Pr_{ok} \tag{9}$$

zu definieren. Die auch aus Tab. 2 hervorgehende überraschend große Überlegenheit der logarithmischen Beziehung (8b) gegenüber (8a) für das System n-Hexan/n-Dodecan erklärt sich, wie aus Abb. 1 visuell erkennbar ist, aus einem zusätzlich noch existierenden Kompensationseffekt, der die in gleicher Richtung liegenden geringen Abweichungen (4) und (7) bei der Subtraktion

$$\ln Pr = \ln \nu - \ln a \tag{10}$$

zu dem fast im Bereich der experimentellen Meßfehler liegenden mittleren Abweichungswert von 0,23% gemäß (9) führt.

Wir schlagen aufgrund dieser Darlegungen vor, bei weiteren Diskussionen über Prandtl-Zahlen beliebiger flüssiger Mischsysteme von nun an Gl. (9) heranzuziehen und zu versuchen, den Konzentrationsgang von $\Delta^E \ln Pr$ molekular-fluiddynamisch zu begründen.

Tabelle 2. Konzentrationsabhängigkeit der Logarithmen von kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit sowie der Prandtl-Zahl und ihres Logarithmus für das System n-C_6H_{14}/n-$C_{12}H_{26}$ bei 60 °C

x_1	ln ν	ln a	Pr	ln Pr	$\sum_k x_k Pr_{ok}$	$\sum_k x_k \ln Pr_{ok}$
0,000	−13,7184	−16,3953	14,540	2,677	14,540	2,677
0,353	−14,0717	−16,3723	9,975	2,301	11,161	2,298
0,542	−14,2791	−16,3715	8,104	2,092	9,351	2,095
0,720	−14,4889	−16,3866	6,672	1,898	7,647	1,904
0,773	−14,5537	−16,3940	6,299	1,840	7,140	1,847
1,000	−14,8596	−16,4624	4,967	1,603	4,967	1,603

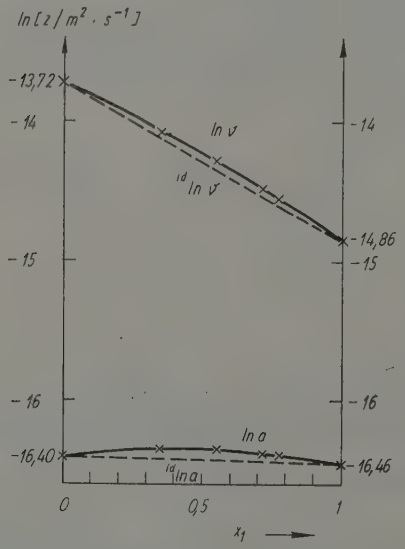


Abb. 1
Konzentrationsverlauf der Logarithmen von kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit für das System n-C_6H_{14}/n-$C_{12}H_{26}$ bei 60 °C

Abschließend möchten wir noch darauf verweisen, daß nach Untersuchungen von KRÖNERT [2] der Thermodiffusionseffekt, der zwangsläufig bei Wärmetransportprozessen in Mischsystemen auftreten muß, für Messungen von λ bei kleinen vorgegebenen Temperaturdifferenzen gegenüber dem echten Wärmeleitungsprozeß vernachlässigt werden kann.

Schrifttum

[1] REISSMANN, B., und H. SCHUBERTH: Z. phys. Chem. **258** (1977) 983.
[2] KRÖNERT, P.: Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1977.
[3] VOGEL, L., und H. SCHUBERTH: Wiss. Z. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Math.-Naturwiss. Reihe (z. Z. im Druck).
[4] SCHUBERTH, H.: Z. phys. Chem. **268** (1987) 647.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 4 · S. 913–922

Inst. Chem. Technol., Academy of Sciences, Berlin and
VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", Leuna (GDR)

Solubilities of Hydrogen and Other Gases in Coal Liquids

By **R. Geike, J. Richter, I. Wetzold**[1] and **R. Linden**[2]·

With 7 Figures and 4 Tables

(Received 24th December 1987;
in rev. version 11th July 1988)

Abstract

In this work we present our labscale equipment, the procedure and the experimental results for the solubility of five gases (hydrogen, nitrogen, carbon dioxide, methane and propane) in a selected coal liquid. The solubilities are determined at temperatures of up to 250°C and pressures of up to 35 MPa.

It was found that the solubilities of hydrogen and nitrogen follow Henry's law in the whole range of parameters. The other gases show deviations from this linear relation, e.g. the boundaries of the validity of Henry's law for propane are $p < 3.5$ MPa (100°C) and $p < 5$ MPa (150, 230°C). The experimental solubility coefficients determined from the data in the range of linear relation show a good or very good correlation to the temperature.

Zusammenfassung

Im Beitrag erfolgt die Vorstellung der Apparatur und der Meßmethodik zur Ermittlung von Gaslöslichkeiten sowie der Ergebnisse zur Löslichkeit von fünf Gasen (Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Methan, Propan) in einem ausgewählten Kohleöl Die Untersuchungen erfolgten bei Temperaturen bis zu 250 °C und Drücken bis zu 35 MPa.

Es wurde festgestellt, daß die Löslichkeit von Wasserstoff und Stickstoff im gesamten Parameterbereich durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden kann. Die anderen Gase zeigen mehr oder weniger große Abweichungen. So liegt die Grenze für die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für Propan bei etwa 3,5 MPa (100 °C) bzw. 5 MPa (150, 230 °C). Die aus den Anstiegen der linearen Abschnitte ermittelten Löslichkeitskoffizienten weisen eine gute bis sehr gute Korrelation zur Temperatur auf.

1. Introduction

The development of coal liquefaction processes has created a need for new process design data. One need is the solubilities of hydrogen and other light gases in coal liquids as they are of controlling importance in determining the sizes of the plant equipment including the liquefaction reactor and the post reactor section.

Previous relevant studies on the solubilities of gases in hydrocarbon liquids include data on pure hydrocarbon liquids (decane, tetralene, diphenylmethane, ...) and on coal liquids (SRC- and EDS-fractions) [2–7].

The gases used include real gases and gases which can be liquefied. C_3- and C_4-hydrocarbons are examples for gases whose equilibria with liquids may be described as solubility or vapor-liquid equilibria [7].

[1] R. Geike, J. Richter and I. Wetzold, Institut für chemische Technologie, Abt. Verfahrenstechnik, AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

[2] R. Linden, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", Leuna.

2. Experimental method

The determination of the solubility of gas in liquid is possible in different ways. One can measure the amount of dissolved gas as the decrease of pressure during the discontinuous absorption process [5, 6, 8] or as the decrease of the gas volume during the absorption process (continuous: [7], discontinuous: [9]).

Additionally that it is possible to take samples from liquid and gas phases and analyse them [3, 10–12]. The second method allows the determination of gas solubilities as a part of complex gas (vapor)-liquid equilibria. A disadvantage of this method is the great expense on taking and analysing samples. To meet the requirements on the samples it is necessary to have extremely short ways between autoclave and sample autoclave or an external circulation through the sample autoclave as described in [12].

The apparatus used in this work was developed and built in the VEB Leuna-Werke. It is shown in Fig. 1 and consists of a high-pressure section and an analytic section. The heart of the high-pressure section is the 0.5 l agitated autoclave with the following parameters:

$$p < 35\ \text{MPa} \qquad T < 250°\text{C} \qquad V_L: 0.15\text{–}0.31\ \text{l}.$$

The autoclave was filled with about 0.3 l liquid and heated to the desired temperature. The autoclave was then charged with the gas until the pressure reached the desired value. After equilibration a sample was taken from the liquid phase and the autoclave was partially depressurized. The small autoclave (sample autoclave) has a volume of about 5 ml.

The sample was depressurized under defined conditions (temperature, volume) in the analytic section which mainly consists of glass vessels and a mercury manometer.

The main reason of deviations of experimental data is the incorrect estimation of volume of depressurized gas. Another reason at the investigation of carbon dioxide

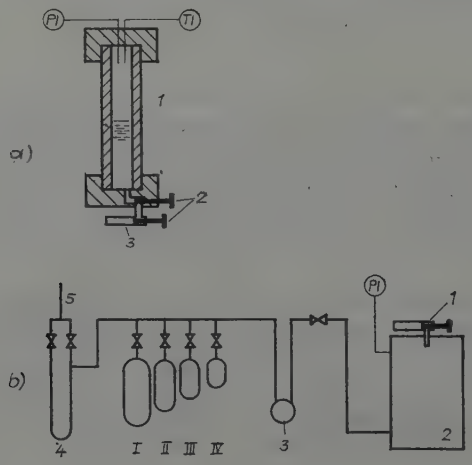


Fig. 1.
Scheme of the experimental apparatus
a) agitated autoclave:
1) autoclave
2) valves
3) sample autoclave
b) analytic section:
1) sample autoclave
2) depressurizing autoclave
3) cooling vessel
4) mercury manometer
5) connection to vacuum pump
I–IV defined glass vessels

and propane solubilities may be the incomplete phase separation in consequence of the little density difference between the two phases. The mean deviations for the solubilities estimated are 4.1% for hydrogen and 4.8% for carbon dioxide.

The coal liquid used in this work is an oil fraction from the pyrolyse of brown coal. The analytical data necessary for the characterization of the coal liquid are presented in Table 1.

Table 1. Analytical characterization

Distillation analysis:								
Temperature	[°C]	67	285	314	360	396	454	500
Volume fraction	[%]	0	5	10	30	50	70	81
T_m = 403°C								
Analysis of structure groups by IR-spectroscopy:								
$-CH_3-$			9%					
$-CH_2-$ (naphthenic)			41%					
$-CH_2-$ (paraffinic)			0					
C, aromatic			31%					
Molar weight determined by vapor pressure osmometry:			230 g/mol					

3. Results

The solubility is the amount of dissolved gas contained in a kg of saturated solution. All experimental data on gas solubilities are presented in Table 2.

Figure 2 shows the hydrogen solubility as a function of total pressure at various temperatures. The data presented here are in good agreement with Henry's law. The greatest deviation from the correlated straight line is 5% (at 150°C). The results for nitrogen are similar to the data of hydrogen.

The results for methane and carbon dioxide show significant deviations from the Henry's law in the case of higher pressures and lower temperatures (Fig. 3 and 5).

The data obtained for propane (Fig. 4) include more than the range of real gas solubility. The linear relation between pressure and solubility goes up to 3.5 MPa at 100°C and 5 MPa at 150 and 230°C. For $p > 15$ MPa the concentration of dissolved gas in liquid slightly decreases with increasing pressure.

The results obtained from the systems with carbon dioxide and propane correspond qualitatively to the results in [13] concerning the system carbon dioxide/squalan. LUTZ and BRUNNER [14] have found, contrary to the results for propane, that a critical pressure exists as a function of temperature above which only one phase exists. But their results show the significant influence of the concrete liquid, too (significant differences between atmospheric and vacuum residues from the distillation of petroleum).

The boundaries for validity of Henry's law are different for the gases used, but generally very high. The obtained values of the mole fractions are about 20% for hydrogen and nitrogen and about 50% at 100°C and about 60% at 230°C for carbon dioxide.

Table 2. Experimental results of solubilities of different gases

gas	T [°C]	p [MPa]	c_j [mol/kg]	gas	T [°C]	p [MPa]	c_j [mol/kg]
H_2	100	15.0	0.366	C_3H_8	100	14.7	7.47
		24.7	0.582			24.4	7.44
		29.4	0.659			32.5	7.21
	150	14.4	0.413		150	1.6	0.98
		24.3	0.748			3.1	2.09
		31.8	0.868			4.9	3.52
	200	14.5	0.507			15.4	7.87
		24.3	0.789			25.4	7.75
		32.9	1.086			33.8	7.00
	250	14.7	0.629		230	1.5	0.49
		21.7	0.895			3.0	0.99
		33.6	1.281			5.1	1.71
N_2	100	14.7	0.374	CO_2	70	5.6	1.29
		24.3	0.586			9.8	2.94
		33.2	0.711			16.0	3.71
	150	14.7	0.450			22.4	4.36
		24.2	0.711			31.8	4.68
		33.9	1.016		100	5.2	1.11
	200	14.6	0.514			9.8	2.21
		24.5	0.820			10.1	2.18
		34.0	1.140			15.3	3.80
	250	14.6	0.592			15.5	3.50
		24.3	0.964			19.6	3.58
		34.1	1.256			19.8	3.56
CH_4	100	14.9	1.51			24.2	4.44
		24.2	2.14			24.3	4.71
		33.2	2.78			33.2	5.00
	150	14.6	1.35			33.9	4.94
		24.6	2.22		150	4.8	1.03
		34.2	2.90			10.1	2.11
	230	14.4	1.35			14.4	2.90
		24.2	2.33			24.8	4.13
		34.4	3.34			33.8	4.66
C_3H_8	100	1.8	2.09		230	14.6	2.02
		3.2	3.57			24.0	3.36
		5.2	5.01			34.4	4.92

The solubility coefficients α_j were determined from the data presented in accordance to eq. (1),

$$c_j^* = \alpha_j * p_j \tag{1}$$

assuming that the vapor pressure of the liquid is negligible in the range of linear relation.

Figure 6 shows the determined data on a $\lg \alpha_j - \lg T$ graph corresponding to eq. (2).

$$\lg \alpha_j = a + b * \lg T \tag{2}$$

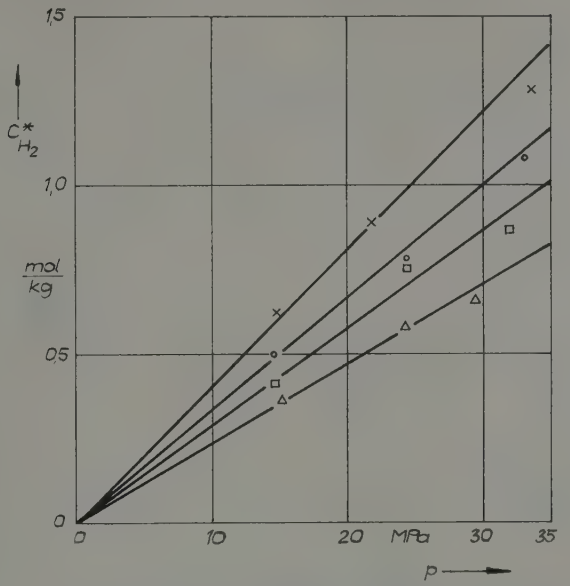


Fig. 2. Effect of temperature and pressure on hydrogen solubility (△ 100°C, □ 150°C, ○ 200°C, × 250°C)

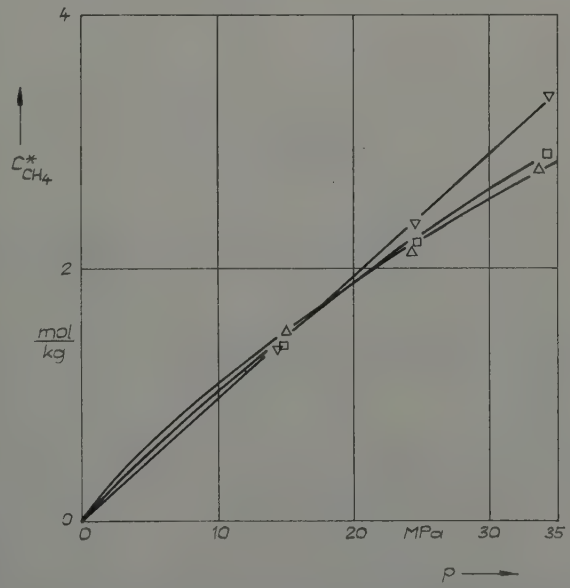


Fig. 3. Effect of temperature and pressure on methane solubility (△ 100°C, □ 150°C, ▽ 230°C)

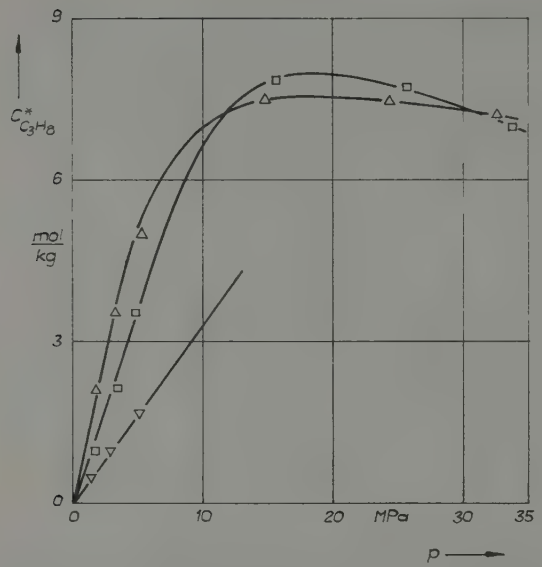


Fig. 4. Effect of temperature and pressure on propane solubility (△ 100°C, □ 150°C, ▽ 230°C)

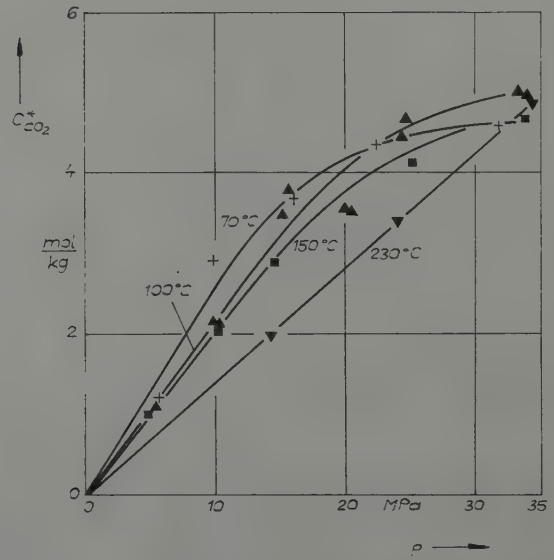


Fig. 5. Effect of temperature and pressure on carbon dioxide solubility (+ 70°C, ▲ 100°C, ■ 150°C, ▼ 230°C)

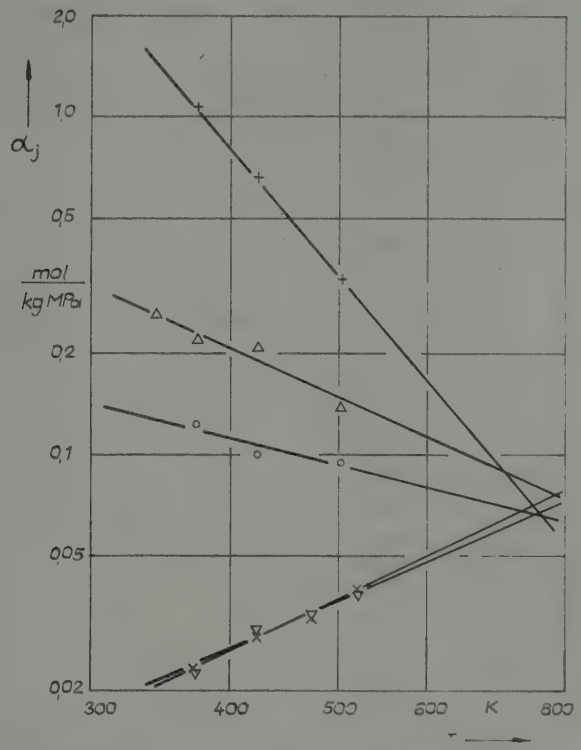


Fig. 6. Effect of temperature on solubility coefficients
(+ C_3H_8, △ CO_2, ○ CH_4, × H_2, ▽ N_2)

HAYDUK and BUCKLEY [1] discovered an interesting relationship for the dependence of the mole fraction of dissolved gas on the temperature [eq. (3)].

$$\lg (x^*_{j,F}/x^*_{j,F}(T_{cr})) = b * \lg (T/T_{cr}). \tag{3}$$

There appears to be a common extrapolation point for solubilities of all gases in any solvent at the solvent critical temperature. Equation (3) is for $x^*_{j,F} \ll 1$ and p_j = constant similar to eq. (2).

The correlation of ZANKER [15] gives also a common extrapolation point for all gases. But this extrapolation point is independent of the concrete solvent, it is one extrapolation point for all petroleum fractions with standard densities from 630 to 900 kg/m³.

The representation in Fig. 6 gives basing on the data of hydrogen, nitrogen and propane (the three gases with the best correlation coefficient) a point of intersection at 747 ± 5 K (= 474 ± 5°C) and 0.068 ± 0.002 mol/kg MPa. Calculation of the critical temperature of the coal liquid gives about 750 K.

Table 3. Parameters and correlation coefficients (*KK*) of temperature dependence

gas	*b* eq. (2)	*KK*	ΔH_{Ab} [kJ/mol] eq. (4) and (5)	*KK*
hydrogen	1.57	0.996	5.80	−0.995
nitrogen	1.46	0.993	5.32	−0.997
methane	−0.83	−0.87	−3.04	0.89
carbon dioxide	−1.47	−0.97	−5.01	0.95
propane	−3.94	−0.999	−14.39	0.997

Table 4. Summary of solubility coefficients of hydrogen and methane in several solvents (data represented in Fig. 7)

solvent	T_m [°C]	α_{H_2} (270°C)	α_{CH_4} (270°C)	Lit.
heavy coal liquid from	403	0.044	0.087	this work
pyrolysis of brown coal	388	0.040	–	these authors
coal liquid from	368	0.049	0.102	these authors
brown coal	232	0.077	0.189	these authors
hydrogenation	(259)	0.076	–	[16]
coal liquid	212	0.073	0.203	[2]
from EDS-process	285	0.051	0.127	[2]
coal liquid from	254	0.056	0.145	[2]
SRC-II-process	317	0.046	0.114	[2]
	367	0.030	–	[2]
	336	0.040	–	[3]
	291	0.052	–	[4]

A second variant of analysis of the obtained data bases on eq. (4) and (5).

$$\ln \alpha_j = a - b/T, \tag{4}$$

$$b = \Delta H_{Ab}/R. \tag{5}$$

Table 3 shows the parameters and correlation coefficients for both variants. One can see that these data don't allow to differenciate between the model conceptions.

Figure 7 shows the comparison of our results with data from other authors (see also Table 4). There are shown the solubility coefficients for hydrogen and methane in various solvents as a function of the mean boiling temperature at 270°C.

In addition to the data for the coal liquid represented in this work data of four coal liquids obtained from the processing of brown coal too (these authors and [16]) and various fractions from SRC- and EDS-process [2–4] are also shown.

One can see that the data for the brown coal liquids and the data for the SRC- and EDS-fractions yield a bend or straight line in each case. The reason may be the difference in portion of aromatic hydrocarbons. The brown coal liquids analysed by the

authors contain about 25–31% and e.g. the EDS-fractions about 72% [2] aromatic hydrocarbons.

These results give the possibility to transmit experimental data to other coal liquids obtained from the same process with the same raw material.

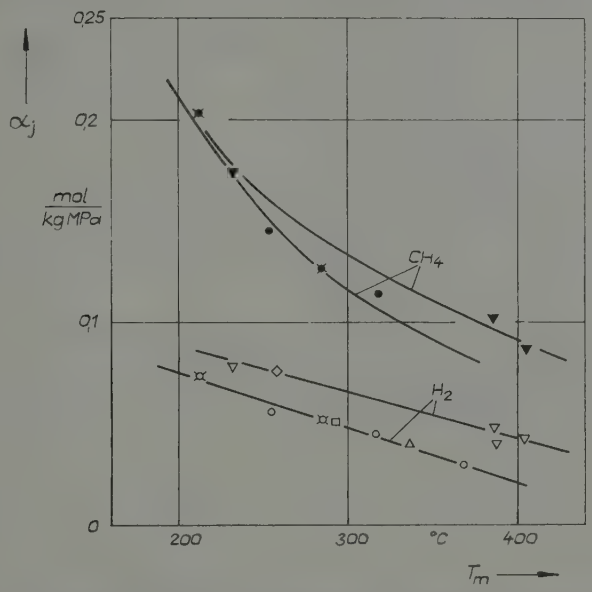


Fig. 7. Effect of mean boiling temperature on solubility coefficients of hydrogen and methane at 270°C in different solvents (▽ ▼ this work, liquids from: ◇ IG-process [16], ○ ● SRC-process [2], ⊹ ✦ EDS-process [2], △ SRC-process [3], □ SRC-process [4])

Notation

a, b	coefficients	corresponding to the concrete eq.
c_j^*	solubility	mol/kg
ΔH_{Ab}	absorption enthalpy	kJ/mol
KK	correlation coefficient	–
p	total pressure	MPa
p_j	partial pressure	MPa
R	gas constant	J/mol K
T	temperature	K, (°C)
T_{cr}	critical temperature	K, (°C)
T_m	mean boiling temperature	K, (°C)
V_L	liquid volume	l
$x_{j,F}^*$	mole fraction of dissolved gas in the liquid	–
x_j	solubility coefficient	mol/kg MPa

References

[1] Hayduk, W., and W. D. Buckley: The Canad. J. of Chem. Engng. **49** (1971) 667.
[2] Lin, H.-M., H. M. Sebastian, J. J. Simnick and K.-C. Chao: Ind. Engng. Chem., Process Des. Dev. **20** (1981) 253.
[3] Ding, F. X., S. H. Chiang and G. E. Klinzing: FUEL **64** (1985) 1301.
[4] Lin, H.-M., H. Kim, T. Guo and K.-C. Chao: Ind. Engng. Chem., Process Des. Dev. **24** (1985) 1049.
[5] Albal, R. S., Y. T. Shah, N. L. Carr and A. T. Bell: Chem. Engng. Sci. **39** (1984) 905.
[6] Nettelhoff, H.: Thesis, Univ. Oldenburg 1985.
[7] Asatani, H., and W. Hayduk: A constant flow apparatus for the determination of gas solubilities at high pressures: World Congress III of Chem. Engng., Tokyo, 1986, Proceedings 7a–255.
[8] Turek, F., and R. Geike: Chem. Techn. **33** (1981) 24.
[9] Krauss, W., and W. Gestrich: Chemie-Technik **6** (1977) 35, 513.
[10] Jung, J., O. Knacke and D. Neuschütz: Chemie-Ing.-Techn. **43** (1971) 112.
[11] Simnick, J. J., C. C. Lawson, H.-M. Lin and K.-C. Chao: A.I.Ch.E.J. **23** (1977) 469.
[12] Henson, B. J., A. R. Tarrer, C. W. Curtis and J. A. Guin: Ind. Engng. Chem., Process Des. Dev. **21** (1982) 575.
[13] Schneider, G. M.: Angew. Chem. **90** (1978) 762.
[14] Lutz, U., and G. Brunner: Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie **39** (1986) 283.
[15] Zanker, A.: Hydrocarbon Processing **56** (1977) No. 5, 255.
[16] Krönig, W.: Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springerverlag 1950.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 923–928

Department of Chemistry, University College of Science,
Sukhadia University, Udaipur (India)

Use of Methylene Blue-Nitrilotriacetic Acid System in Photogalvanic Cell for Solar Energy Conversion

By **S. C. Ameta, R. Ameta, S. Seth** and **G. C. Dubey**[1]

With 4 Tables (Received 20th October 1987)

Abstract

Photogalvanic cell containing Methylene blue (MB) as photosensitizer and nitrilotriacetic acid (NTA) as reductant has been investigated for solar energy conversion. The photopotential and photocurrent generated by this cell were 810 mV and 70 μA, respectively. Effect of various parameters on the electrical output of the cell has been studied. Current-voltage (*i-V*) characteristics of the cell has been also observed and a tentative mechanism for the generation of photocurrent in the photogalvanic cell has been proposed.

Rideal and Williams [1] first discovered the photogalvanic effect in 1925 and it was systematically investigated by Rabinowitch [2]. Later on, this kind of work was followed by various workers all over the world [3–15]. Problems encountered in the development of this field have been discussed by Hoffman and Lichtin [16]. Theoretical conversion efficiency of an ideal photogalvanic cells is about 18% [17], but the observed conversion efficiencis are quite low (0.03–0.1%) due to back-electron transfer, lower stability of dyes, aggregation of dye molecules around the electrode. A detailed survey of the literature reveals that no attention has been paid to the use of Methylene blue-Nitrilotriacetic acid (MB-NTA) system in photogalvanic cell for solar energy conversion and, therefore, the present work was undertaken.

Experimental

Methylene blue (BDH), sodium hydroxide (SM) and nitrilotriacetic acid (IDPL) were used in the present work. All the solutions were prepared in doubly distilled water. A mixture of solutions of dye, NTA and sodium hydroxide was taken in a H-type cell. Platinum electrode (1 × 1 cm^2) was dipped in one limb of the cell and saturated calomel electrode (SCE) in the other. The limb containing platinum electrode was exposed to a 200 W tungsten lamp (Sylvania) and the limb containing SCE was kept in dark. A water filter was used to cut off the thermal radiations.

The photochemical bleaching of Methylene blue was studied potentiometrically. The photopotential and photocurrent generated by the system MB/NTA/OH^-/$h\nu$ were measured by digital *p*H meter (Systronics Model 335) and multimeter (Systronics Model 435), respectively. The *i-V* characteristics of the cell was studied by using an external load (log 500 K) in the circuit.

[1] Suresh C. Ameta, Rameshwer Ameta, Sushila Seth and G. C. Dubey, Department of Chemistry, University College of Science, Sukhadia University, Udaipur (Rjasthan) 313001, India.

Results and Discussion

Effect of *p*H on the Electrical Output of the Cell

The effect of variation of the *p*H on the electrical output of the cell was observed and results are reported in Table 1.

Table 1. Variation of *p*H
[MB] = 5.0×10^{-5} M; [NTA] = 1.75×10^{-2} M; Temperature = 303 K; Intensity = 10.4 mW cm^{-2}

*p*H	Photopotential [mV]	Photocurrent [μA]
12.6	640.0	52.0
12.8	682.0	62.0
13.0	710.0	65.0
13.3	810.0	70.0
13.4	718.0	60.0
13.5	695.0	51.0

It has been observed that with the increase in *p*H value, there is an increase in the electrical output till it reaches a maximum at a particular *p*H. Further increase in *p*H resulted in the decrease in the electrical output. It was quite interesting to observe that the *p*H for the optimum condition has a relation with *p*Ka of the reductant and the desired *p*H is higher than its *p*Ka value (*p*H > *p*Ka). It may be due to the availability of reductant in its anionic form which is its better donor form.

Table 2. Variation of dye and reductant concentration
*p*H = 13.3; Temperature = 303 K; Intensity = 10.4 mW cm^{-2}

[MB] × 10^5 M	[NTA] × 10^2 M	Photopotential [mV]	Photocurrent [μA]
5.0	1.00	418.0	32.0
5.0	1.12	552.0	48.0
5.0	1.25	656.0	52.0
5.0	1.50	705.0	58.0
5.0	1.75	810.0	70.0
5.0	2.00	680.0	61.0
5.0	2.25	593.0	50.0
3.0	1.75	713.0	42.0
3.5	1.75	760.0	48.0
4.0	1.75	798.0	55.0
5.0	1.75	810.0	70.0
6.0	1.75	762.0	50.0
7.0	1.75	710.0	42.0

Effect of Dye and Reductant Concentration

Dependence of photopotential and photocurrent on the concentrations of dye and reductant was studied and results are summarised in Table 2.

At lower concentration of methylene blue, small electrical output was obtained. It may be due to small number of dye molecules available for excitation and consecutive donation of the electrons to the platinum electrode. Larger concentrations of dye again resulted in a decrease in photopotential as the intensity of light reaching the dye molecule (near the electrode) will decrease after the absorption of the major portion of the light by the dye molecules available in the path.

A similar trend has been observed for the variation of the concentration of reductant. The decrease in the concentration of nitrilotriacetic acid resulted in a fall in power output due to a smaller number of reductant molecules available for electron donation to dye molecules whereas the larger concentration of reductant will hinder the movement of dye molecules to reach the electrode in the desired time limit.

Effect of Diffusion Length

H-cells of different dimensions were used to study the effect of variation of diffusion length on the current parameters of the cell (i_{max}, i_{eq} and initial rate of generation of current). The results are reported in Table 3.

Table 3. Variation of diffusion length
[MB] = 5.0×10^{-5} M; [NTA] = 1.75×10^{-2} M; pH = 13.3; Temperature = 303 K; Intensity = 10.4 mW cm^{-2}

Diffusion length [mm]	Maximum photocurrent i_{max} [μA]	Equilibrium photocurrent i_{eq} [μA]	Rate of initial generation of current [μA min^{-1}]
30.0	128.0	72.0	9.9
35.0	140.0	71.0	10.6
40.0	158.0	70.0	13.1
45.0	169.0	70.0	13.4
50.0	178.0	69.0	14.2

It was observed that there is a sharp increase in photocurrent (i_{max}) in the first few minutes of illumination and then there is a gradual decrease to a stable value of photocurrent. This photocurrent at equilibrium is represented by i_{eq}. This kind of behaviour of photocurrent indicates an initial rapid reaction followed by a slow rate determining step at a larger stage.

Three probable cases may be considered to understand more about the nature of electrode active species. These are given in Table 4.

If the oxidised form of the reductant (O_XR) is considered as the electrode active species, then it must diffuse from the illuminated chamber to the dark chamber of the

Table 4. The probable electrode active species

Case	Illuminated chamber	Dark chamber
(a)	Methylene blue	Oxidised form of the reductant (O_xR)
(b)	Leuco- or semi-Methylene blue	Oxidised form of the reductant (O_xR)
(c)	Leuco- or semi-Methylene blue	Methylene blue

cell to accept an electron from the electrode in dark. If this may be the case, then the photocurrent should be inversely proportional to the diffusion length, but it was observed that i_{max} and initial rate of photocurrent generation were proportional to the diffusion length. The value of i_{eq} was found to be independent of the variation of diffusion length (distance between the electrodes). These observations suggest that the oxidised form of the reductant cannot be considered as the true electrode active species at the dark electrode and hence case (*a*) and (*b*) (cf. Table 4) become invalid. Therefore, it may be concluded that the leuco- or semireduced form of the dye and the dye itself are the main electrode active species at the illuminated and dark electrodes, respectively. However, the reductants and its oxidised products behave as the electron carriers in the cell diffusing through the path.

Current-Voltage (*i-V*) Characteristics, Conversion Efficiency and Performance of the Cell

The open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit current (i_{sc}) of the photogalvanic cell were measured from digital *p*H meter (keeping the circuit open) and from multimeter (keeping the circuit closed), respectively. The current and potential values in between these two extreme values (V_{oc} and i_{sc}) were recorded with the help of a carbon pot (log 500 K) connected in the circuit of multimeter through which an external load was applied.

It was observed that the *i-V* curve of the cell deviated from its ideal regular rectangular shape. A point in *i-V* curve, called power point (pp) is determined where the product of potential and current is maximum. The values of potential and current at power point are represented as V_{pp} and i_{pp}, respectively. With the help of (*i-V*) curve, the fill-factor and conversion efficiency of the cell were determined as 0.45 and 0.3125% respectively, using formula

$$\text{Fill-factor} = \frac{V_{pp} \times i_{pp}}{V_{oc} \times i_{sc}} \tag{1}$$

$$\text{Conversion Efficiency} = \frac{V_{pp} \times i_{pp}}{10.4\,(\text{mW cm}^{-2})} \times 100\% \tag{2}$$

The performance of the cell was studied by applying the external load necessary to have current and potential at power point after removing the source of light. It was ob-

served that the cell can be used in dark at its power point for twenty seven minutes. The photovoltaic cell cannot be used in dark even for a second whereas the photogalvanic system has an additional advantage of being used in dark, of course with lower conversion efficiency.

Mechanism

On the basis of the information gained above, the mechanism of the photocurrent generation in the photogalvanic cell is represented as:

Illuminated chamber

$$MB \xrightarrow{h\nu} MB^*, \quad (3)$$

$$MB^* + R \rightarrow MB^- + R^+, \quad (4)$$

$$MB^- \rightarrow MB + e^- \text{ (at Pt-electrode)} \quad (5)$$

Dark chamber

$$MB + e^- \rightarrow MB^- \quad (6)$$

$$MB^- + R^+ \rightarrow MB + R \text{ (at SCE-electrode)}. \quad (7)$$

Where MB, MB^-, R and R^+ are the methylene blue, its leucoform, reductant nitrilotriacetic acid and its oxidised form, respectively.

Acknowledgements

The authors are thankful to the Professor and Head, Department of Chemistry, University College of Science, Sukhadia University, Udaipur for providing necessary laboratory facilities and to the Department of Non-Conventional Energy Sources, New Delhi for financial support. Thanks are also due to Shri K. M. Gangotri, and Miss Sadhna Khamesra for their critical discussions.

References

[1] Rideal, E. K., and D. C. Williams: J. Chem. Soc. (1925) 258.
[2] Rabinowitch, E.: J. Chem. Phys. **8** (1940) 551, 560.
[3] Oster, G., and A. H. Adelman: J. Amer. Chem. Soc. **78** (1956) 913.
[4] Potter, A. E., and L. H. Thaller: Solar Energy **3** (1951) 1.
[5] Gomer, R.: Electrochim. Acta **20** (1975) 13.
[6] Clark, W. D. K., and J. A. Eckert: Solar Energy **17** (1975) 147.
[7] Kaneko, M., and A. Yamada: J. Phys. Chem. **81** (1977) 1213.
[8] Quickenden, T. J., and G. K. Yim: Solar Energy **19** (1977) 283.
[9] Kirsch-de Mesmaker, A., P. Leempoel and J. Nasielski: Nouv. J. Chem. **3** (1979) 239.
[10] Fox, M. A., and Kabir-Ud-Din: J. Phys. Chem. **83** (1980) 1800.
[11] Murthy, A. S. N., H. C. Dak and K. S. Reddy: Int. J. Energy Res. **4** (1980) 339.
[12] Jain, Prabudh K., Praveen K. Jain and Suresh C. Ameta: Z. phys. Chemie, Leipzig **265** (1984) 841.

[13] Ameta, Suresh C., G. C. Dubey, T. D. Dubey and Rameshwer Ameta: Z. phys. Chemie, Leipzig **266** (1985) 200.
[14] Ameta, Suresh C., P. K. Jain, A. K. Janoo and Rameshwer Ameta: The Energy Journal **58** (1985) 8.
[15] Tien, H. T., and J. M. Mountz: J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 885.
[16] Hoffman, M. Z., and N. N. Lichtin: In Solar Energy (Eds.) Hautala, R. R., R. B. King and C. Kutal, Clifton (N. J.) (1979), p. 153.
[17] Albery, W. J., and A. W. Founds: J. Photochem. **10** (1979) 41.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 929–936

Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University, Alexandria (Egypt)

The Dissociation Constant of Weak Organic Acids in Mixtures of Water and Organic Co-Solvent. A New Insight

By **H. Sadek** and **M. Sidahmed**[1]

With 6 Figures and 7 Tables (Received 5th January 1988)

Abstract

A mathematical treatment has been developed to correlate the difference in the dissociation constant of weak organic acids, ΔpK_a, with solvent compositions. The main assumption involved in this treatment is the operation of a proton transfer equilibrium between water and the organic co-solvent. Also the mathematical treatment, provides the calculation of $[H_3O^+]/[HS^+]$ in water-rich or organic solvent-rich systems.

Introduction

The dissociation constant of weak acids has been the subject of continuous interest in the last decades. Several techniques including (a) e.m.f. [1], (b) conductance, [2] and (c) spectroscopy [3] have been used for the exact determination of the dissociation constant, K_a. The variation of K_a with the nature and composition of the solvent medium has been generally explained in the light of Born theory [4] of medium effects.

In this paper, the variation of the dissociation constant of weak acids with solvent compositions has been the subject of a new treatment. The data are taken from the literature. [5]

A. Water-Rich Mixed Solvents

In pure aqueous medium, the dissociation constant of a weak acid, e.g., acetic acid, is generally expressed by the thermodynamic relation:

$$wK_a = \frac{[H_3O^+]_w [Ac^-]_w}{[HAc]_w} F_w \qquad (1)$$

where $F_w = (\gamma_{H^+}\gamma_{AC^-}\gamma_{HAc})_w$, and the subscript w refers to water.

By the addition of relatively small amounts of an organic co-solvent, say methanol, the dissociation constant in the mixed solvent will be denoted by mK_a. In such solvent systems a proton transfer equilibrium is assumed to operate and which is represented by the equation:

$$H_3O^+ + S \rightleftarrows HS^+ + H_2O \qquad (2)$$

[1] Hussein Sadek and Ibrahim M. Sidahmed, Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University, Alexandria, Egypt.

where S stands for an organic co-solvent molecule. The partition of the proton between water and the co-solvent can be presented by eq. (3):

$$K_{t_1} = \frac{[HS^+]_m\,[H_2O]}{[H_3O^+]_m\,[S]} \tag{3}$$

where K_{t_1} is the proton transfer equilibrium constant and the subscript m refers to the mixed solvent system.

The dissociation constant of the weak acid in the latter solvent system is, thus expressed by eq. (4):

$$mK_a = \frac{[H_3O^+]_m\,[Ac^-]_m}{[HAc]_m}\,F_m \tag{4}$$

where $F_m = (\gamma_{H^+}\gamma_{Ac^-}/\gamma_{HAc})_m$.

Because of the influence of the proton transfer equilibrium the concentration of the hydrated proton in the mixed solvent will be less than that in pure water, i.e., $[H_3O^+]_m = [H_3O^+]_w - [HS^+]_m$, and thus eq. (4) becomes

$$mK_a = \left\{\frac{[H_3O^+]_w - [HS^+]_m}{[HAc]_m}\right\}[Ac^-]_m\,F_m. \tag{5}$$

From eq. (3) one can readily obtain the relation:

$$\frac{[H_3O^+]_w}{[H_3O^+]_m} = 1 + \frac{K_{t_1}[S]}{[H_2O]}. \tag{6}$$

For the same stoichiometric acetic acid concentration, one can obtain the expressions:

$$wK_a/mK_a = \frac{[H_3O^+]_w\,[Ac^-]_w}{[H_3O^+]_m\,[Ac^-]_m}\,\frac{F_w}{F_m} = \left\{1 + K_{t_1}\frac{[S]}{[H_2O]}\right\}\left\{\frac{[Ac\,]_w}{[Ac^-]_m}\,\frac{F_w}{F_m}\right\}. \tag{7}$$

If one assumes, to a first approximation, that the value $\left\{\frac{[Ac]_w}{[Ac]_m} \times \frac{F_w}{F_m}\right\}$ in eq. (7) is approaching unity, then,

$$wK_a/mK_a = 1 + K_{t_1}\frac{[S]}{[H_2O]} \tag{8}$$

and

$$pmK_a - pwK_a = \frac{K_{t_1}}{2.303}\,\frac{[S]}{[H_2O]}. \tag{9}$$

Again, it is assumed that $K_{t_1}\dfrac{[S]}{[H_2O]} \ll 1$, which can be satisfied in water-rich mixed solvents (i.e., [S] < 60%).

One can readily observe that eq. (9) predicts a straight line relationship between pmK_a and the solvent composition function, $[S]/[H_2O]$, in which the intercept is pwK_a and the slope is $K_{t_1}/2.303$. The data in Tables 1, 2 and 3 which are represented graphically

Table 1. Variation of pK_a with [EtOH]/[H_2O] at 25°C

[EtOH]/[H_2O]	pK_a				
	Formic	Acetic	Propionic	Butyric	Benzoic
0.000	3.75	4.76	4.87	4.82	4.20
0.021	3.80	4.83	4.97	4.92	4.33
0.044	3.86	4.92	5.09	5.04	4.47
0.069	3.92	5.01	5.21	5.16	4.62
0.100	4.02[1]	5.13[1]	5.33[1]	5.31[1]	4.77[1]
0.130	4.08	5.22	–	5.42	4.93
0.168	4.16	5.32	–	5.55	5.08
0.211	4.24[1]	–	–	–	–
K_{t_1}	5.758	8.793	11.096	11.285	13.357

[1] Experimental values of ref. [5(a)]; the other values are interploted from the same ref.

Table 2. Variation of pK_a with [MeOH]/[H_2O] at 25°C

[MeOH]/[H_2O]	pK_a				
	Formic	Acetic	Propionic	Butyric	Benzoic
0.000	3.745[1]	4.756[1]	4.869[1]	4.809[1]	4.201[1]
0.111	3.906	4.998	5.137	5.110	4.501
0.296	4.133	5.308	5.546	5.571	4.941
0.665	4.553	–	–	–	–
K_{t_1}	2.866	4.409	5.159	5.936	5.527

[1] Experimental values of ref. [5(b)] and [5(c)]; the other values are interploted from the same ref.

Table 3. Variation of pK_a with [Dioxan]/H_2O] at 25°C

[Dioxan]/[H_2O]	pK_a		
	Formic	Acetic	Propionic
0.000	3.75[1]	4.76[1]	4.87[1]
0.011	3.86	4.87	5.01
0.023	3.96	4.99	5.16
0.036	4.07	5.14	5.30
0.051	4.18[1]	5.29[1]	5.47[1]
0.068	4.33	5.47	5.64
0.088	4.48	5.65	5.84
0.110	4.66	5.86	6.06
0.136	4.85	6.08	6.29
K_{t_1}	19.192	24.054	25.881

[1] Experimental values of ref. [1]; the other values are interploted from the same ref.

in Fig. 1, 2 and 3 show the validity of eq. (9) and confirms the correctness of the assumptions involved in its derivation.

B. Co-Solvent-Rich Mixed Solvents

In a pure organic solvent medium, the dissociation constant of the weak acid, e.g., acetic acid, is expressed by equation:

$$sK_a = \frac{[HS^+]_s\,[Ac^-]_s}{[HAc]_s} F_s \tag{10}$$

where s denotes, the organic solvent and $F_s = (\gamma_H + \gamma_{Ac}/\gamma_{HAc})_s$. On the addition of relatively small amounts of water, a proton transfer equilibrium is established and is represented by the equation:

$$HS^+ + H_2O \rightleftarrows S + H_3O^+.$$

Therefore, the proton transfer equilibrium K_{t_2} is given by the relation:

$$K_{t_2} = \frac{[S]\,[H_3O^+]_m}{[H_2O]\,[HS^+]_m}. \tag{11}$$

It should be noted that $K_{t_1} \neq K_{t_2}^{-1}$, since the variation of the dielectric constant with the addition of one liquid (water) to the other (organic co-solvent) does not follow the same trend in the opposite process.

In these organic-rich mixed solvents, the dissociation constant will be similarly expressed by eq. (4). Consequently, with the same scheme of derivation, one obtains

$$\frac{[HS^+]_s}{[HS^+]_m} = 1 + K_{t_2}\frac{[H_2O]}{[S]}. \tag{12}$$

Assuming equal stoichiometric acetic acid concentration in pure organic and in the mixed solvent, one gets

$$sK_a/mK_a = \frac{[HS^+]_s\,[Ac^-]_s}{[HS^+]_m\,[Ac^-]_m}\,\frac{F_s}{F_m}$$

$$= \left\{1 + K_{t_2}\frac{[H_2O]}{[S]}\right\}\left\{\frac{[Ac^-]_s}{[Ac^-]_m}\,\frac{F_s}{F_m}\right\}. \tag{13}$$

If one assumes, to a first approximation, as in the case of eq. (7), that the term $\left\{\frac{[Ac]_s}{[Ac]_m}\,\frac{F_s}{F_m}\right\}$ in eq. (13) is close to unity then,

$$sK_a/mK_a = 1 + K_{t_2}\frac{[H_2O]}{[S]}$$

or

$$pmK_a - psK_a = \frac{K_{t_2}}{2.303}\,\frac{[H_2O]}{[S]} \tag{14}$$

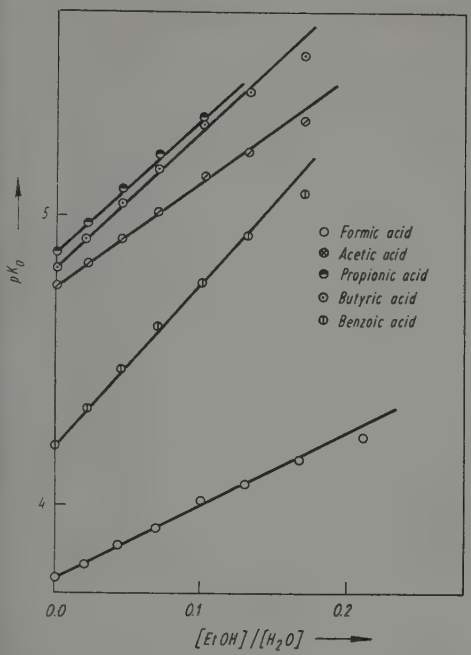


Fig. 1

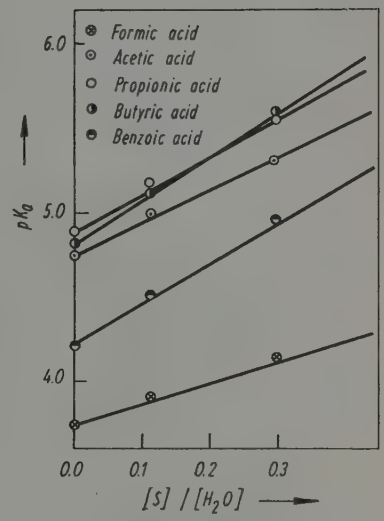


Fig. 2

Fig. 1. Varation of pK_a with EtOH/(H_2O) at 25°C
Fig. 2. Varation of pK_a with MeOH/(H_2O) at 25°C

Table 4. Variation of pK_a with [H_2O]/[MeOH] at 25°C

[H_2O] / [MeOH]	pK_a Formic	Acetic	Propionic	Butyric	Benzoic
0.00	6.91	8.55	8.41	8.16	7.83
0.094	6.53	7.992[1]	8.047	7.875	7.45
0.119	6.448[1]	7.764[1]	7.905	7.80	7.379[1]
0.198	6.13	7.306[1]	7.65	7.55	7.05
K_{t_2}	9.007	7.807	8.787	7.136	8.773

[1] Experimental values of ref. [5(c)]; the other values are interpolated from the same ref.

Table 5. Variation of pK_a with [H_2O]/[EtOH] in presence of acetic acid at 25°C

[H_2O] / [EtOH]	0.00	0.135	0.284	0.451	0.643
pK_a	10.23	8.94	7.84	7.22	6.87[1]
K_{t_2}		19.96			

[1] Experimental value of ref. [5(a)]; the other values are interpolated from the same ref.

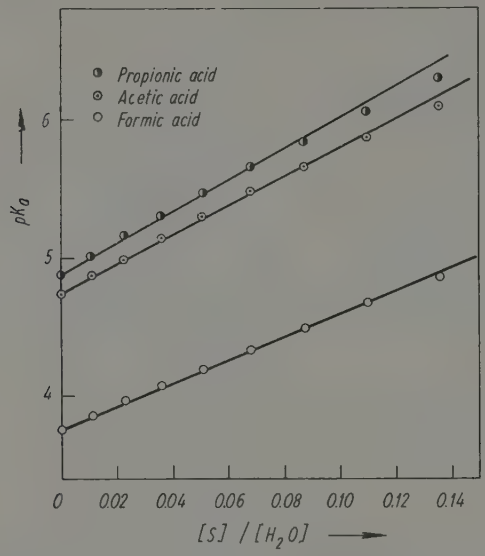


Fig. 3. Varation of pK_a with Dioxan/(H_2O) at 25°C

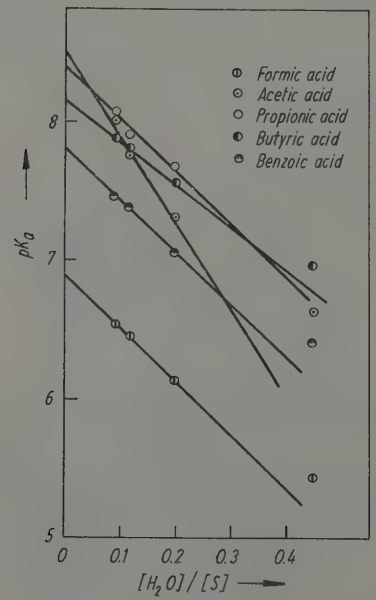


Fig. 4

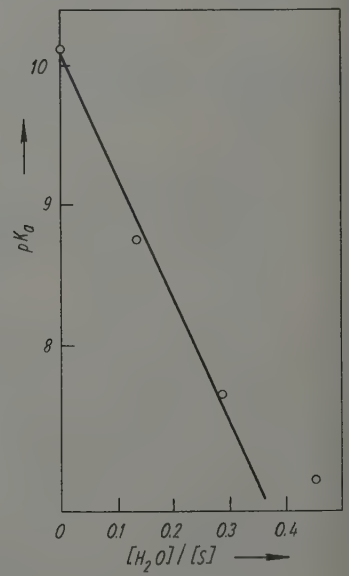


Fig. 5

Fig. 4. Varation of pK_a with (H_2O)/(MeOH) at 25°C
Fig. 5. Varation of pK_a with (H_2O)/(EtOH) at 25°C

Table 6. The effect of solvent composition on the ratio $[HS^+]/[H_3O^+]$ for acetic acid at 25°C

(a) H_2O–MeOH				
Wt.-% Solvent	0.000	16.470	34.478	54.200
$\frac{[HS^+]_m}{[H_3O^+]_m}$	0.000	0.489	1.305	2.932

(b) H_2O–EtOH						
Wt.-% Solvent	0	5	10	15	20.3	25
$\frac{[HS^+]_m}{[H_3O^+]_m}$	0.000	0.181	0.385	0.607	0.876	1.146

(c) H_2O–Dioxan								
Wt.-% Solvent	0	5	10	15	20	25	30	35
$\frac{[HS^+]_m}{[H_3O^+]_m}$	0.000	0.259	0.546	0.868	1.230	1.639	2.408	2.648

Table 7. The effect of solvent composition on the ratio $[H_3O^+]/[HS^+]$ for acetic acid at 25°C

(a) MeOH–H_2O $K_{t_2} = 7.807$				
Wt.-% Solvent	80	90	93.74	95
$\frac{[H_3O^+]_m}{[MeOH^+]_m}$	3.474	1.546	0.929	0.734

(b) EtOH–H_2O $K_{t_2} = 19.96$				
Wt.-% Solvent	79.9	85	90	95
$\frac{[H_3O^+]_m}{[EtOH^+]_m}$	12.84	9.01	5.67	2.69

on the assumption that $K_{t_2}\,[H_2O]/[S] \ll 1$. Therefore, plots of pmK_a against the solvent composition $[H_2O]/[S]$ should yield straight lines with intercept equal to psK_a and slope of $K_{t_2}/2.303$. Tables 4 and 5 and Fig. 4 and 5, prove the validity of eq. (14) and that the assumptions involved in its derivation are not incorrect.

From the above findings, one can easily conclude that ΔpK_a can be directly related to the solvent composition expressed as $[S]/[H_2O]$ in water-rich mixtures or as $[H_2O]/[S]$ in organic co-solvent-rich mixtures.

C. The Partition of the Proton in the Mixed Solvent

Since K_{t_1} and K_{t_2} are known, then the ratios $[HS^+]/[H_3O^+]$ in water-rich systems and $[H_3O^+]/[HS^+]$ in the organic co-solvent-rich systems can be easily calculated from eqs. (6) and (12). In Tables 6 and 7 these quantities are recorded. Figure 6 shows the variations of these ratios with solvent composition in the case of acetic acid, in mixtures of water with methanol, ethanol and dioxan. One can readily observe that $[HS^+]/[H_3O^+]$ increases as the concentration of the organic solvent increases, and likewise $[H_3O^+]/[HS^+]$ increases as the water content increases.

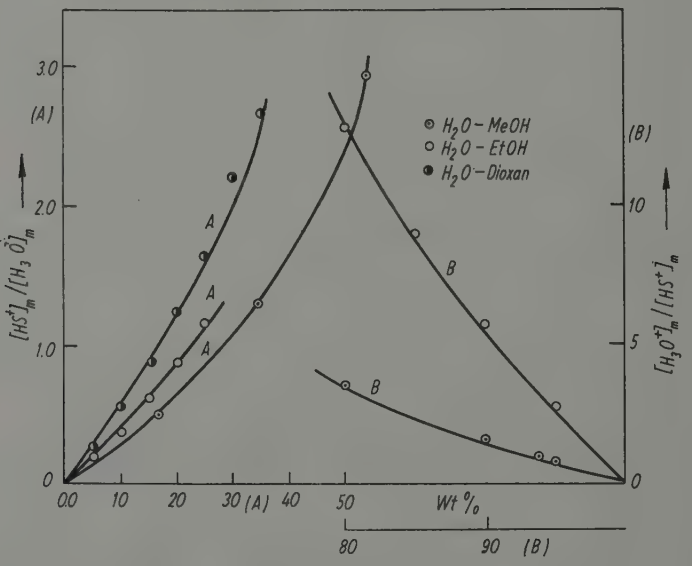


Fig. 6. Varation of $(HS^+)_m/(H_3O^+)$ in presence of acetic acid at 25°C

References

[1] Harned, H. S., and B. Owen: Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York: Reinhold 1958.

[2] Shedlovsky, T., and R. L. Kay: J. Phys. Chem. **60** (1956) 151.

[3] Sager, E. F., R. A. Robinson and R. G. Bates: J. Res. Natl. Bur. Std. **68A** (1964) 305.

[4] Born, M.: Z. Physik **1** (1920) 45.

[5] (a) Grunwald, E., and B. J. Berkowitz: J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 4939; (b) Ref. 2; (c) Bacarella, A. L., E. Grunwald, H. P. Marshal and E. Lee Purlee: J. Organic Chemistry, **20** (1955) 747; (d) Bates, R. G.: Chemical Physics of Ionic Solution, Conway, B. E., and R. G. Barradas. New York: John Wiley 1965, and references there in.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 937–944

Sektion Chemie der Humboldt-Universität Berlin

Zur Kinetik des heterogenen Halogenaustausches zwischen Kaliumfluoroferraten-(III) und gasförmigem CCl_4

Von **E. Kemnitz** und **D. Hass**[1]

Mit 6 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 3. März 1988)

Abstract

The reaction of solid $KFeF_4$ respectively K_3FeF_6 with gaseous CCl_4 was investigated under differential conditions. From temperature- and partial pressure dependence of the specific rate of reaction the kinetical parameters have been determined ($\Delta H^{\neq}_{KFeF_4} = 25{,}7$ kJ/mol; $\Delta H^{\neq}_{K_3FeF_6} = 40{,}1$ kJ/mol) and the kinetic laws have been estimated. The chemical reactivity of the fluoroferrates is correlated with that of alkaline fluorides up to one dimension lower. A change in the mechanism leads to a new increase of the rate of reaction because there is now an activation of CCl_4 by the reaction products for example $FeCl_3$.

1. Einleitung

Fluorchlorkohlenwasserstoffe werden industriell weltweit durch Fluor-Chlor-Austausch zwischen den entsprechenden Chlorkohlenwasserstoffen und Fluorwasserstoff an (vorwiegend heterogenen) Katalysatoren hergestellt. Daneben gab es viele Versuche, anstelle von HF feste Fluoride als Direktfluorierungsmittel einzusetzen. Zur technischen Reife sind diese Verfahren jedoch bisher nicht gelangt, da die erzielbaren Raum/Zeit-Ausbeuten zu gering sind. So werden unter Verwendung von festen Alkalifluoriden in Festbettreaktoren nur Ausbeuten an fluorierten organischen Produkten bis zu 20% erhalten [1]. Auch beim Einsatz von CaF_2 werden erwartungsgemäß keine besseren Ergebnisse erzielt [2, 3]. Bekannt ist jedoch auch, daß Zusätze von Übergangsmetallchloriden eine signifikant umsatzsteigernde Wirkung ausüben [4, 5, 6]. Als mögliche Ursache dafür wird die Bildung von Fluorometallaten, denen eine besondere Fluorierungsaktivität zugesprochen wird, diskutiert. Umfangreiche Untersuchungen von HORN [7] bestätigen, daß unter Einsatz komplexer Fluorometallate des Kryolith- bzw. Perovskit-Typs vielfach wesentlich höhere Umsätze erzielt werden als unter Einsatz einfacher Metallfluoride. Auf der Grundlage umfangreicher kinetischer Daten – ausnahmslos unter Verwendung von Integralreaktoren gewonnen – werden Reaktivitätsabstufungen innerhalb der untersuchten Fluoridfestphasen angegeben. Experimentell gestützte Aussagen über mechanistische Vorgänge in den Fluoridphasen werden jedoch nicht getroffen.

[1] Doz. Dr. E. KEMNITZ und Prof. Dr. D. HASS, Sektion Chemie der Humboldt-Universität, Hessische Straße 1–2, Berlin, DDR-1040.

Nachdem die Kinetik des heterogenen Halogenaustausches zwischen gasförmigem Tetrachlormethan und festen Alkalifluoriden unter Verwendung des von Rozovskij [8] entwickelten Modells der kinetischen Beschreibung topochemischer Reaktionen unter differentiellen Bedingungen durch uns untersucht worden ist [9], soll nachfolgend über die kinetische Analyse der Heterogenreaktion zwischen festen Kaliumfluoroferraten-(III) und gasförmigem CCl_4 berichtet und damit zur Klärung des Chemismus beigetragen werden.

2. Experimentelles

Die kinetischen Messungen wurden in einem Differentialströmungsreaktor durchgeführt, wie er in [10] näher beschrieben ist. Über eine steuerbare elektrische Beheizung konnte die Temperatur im Bereich zwischen Raumtemperatur und 773 K frei gewählt werden. Die zur Reaktion eingesetzten Feststoffmassen lagen im Bereich von 10 bis 20 mg und die linearen Gasströmungsgeschwindigkeiten zwischen 20 und 40 cm s^{-1}. Damit war Gewähr für das Vorliegen differentieller Versuchsbedingungen gegeben.

Die Dosierung des für die Reaktion verwendeten CCl_4-Gases erfolgte, indem flüssiges CCl_4 aus „Record"-Flüssigkeitsspritzen in einer speziellen Dosiereinheit durch einen synchrongetriebenen Motor über eine Edelstahlkapillare in einen Verdampfer befördert wurde. Durch Mischen mit Stickstoff als Inertgas konnte der Partialdampfdruck an CCl_4 beliebig eingestellt werden. CCl_4 und N_2 wurden zuvor getrocknet.

Die Synthese der für die kinetischen Messungen eingesetzten Kaliumfluoroferrate-(III) ($KFeK_4$, K_3FeF_6) erfolgte aus KF und FeF_3 in folgender Weise: Die zuvor bei 673 K in Elementarfluoratmosphäre entwässerten Ausgangsverbindungen werden im stöchiometrisch notwendigen Verhältnis in einem Platintiegel innig vermischt und danach mit kondensiertem, wasserfreien Fluorwasserstoff vorsichtig überschichtet. Das so erhaltene Gemisch wird nunmehr langsam auf etwa 473 K erhitzt, sollte jedoch zum Schutz vor Oxidbildung noch merkliche Mengen adsorptiv gebundenen Fluorwasserstoff enthalten. Die vollständige Entfernung des HF erfolgt nunmehr bei 673 K im F_2-Gasstrom (4 bis 6 Stunden). Die erhaltenen Produkte sind nahezu weiß und röntgenographisch wie auch mössbauerspektroskopisch als reine Verbindungen charakterisiert worden.

3. Ergebnisse

Die gaschromatographische Analyse des gasförmigen Reaktionsgemisches ergab in allen Fällen neben dem gasförmigen Edukt (CCl_4) sowie dem Inertgas (N_2) als einziges gasförmiges Produkt CCl_3F. In Abb. 1 sind die für die untersuchten Fluoroferrate-(III) erhaltenen, typischen Geschwindigkeit/Zeit-Kurven dargestellt. Aus dem unmittelbaren Anfangsstadium der Reaktion lassen sich die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten r_{sp} als eine die chemische Reaktivität eines Festkörpers quantitativ charakterisierende Größe ermitteln.

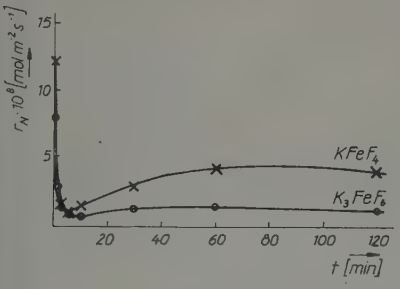


Abb. 1.

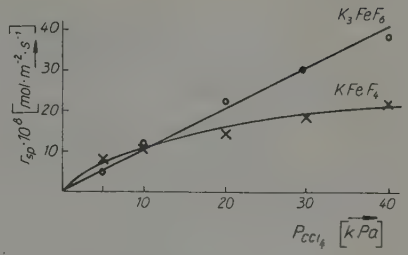


Abb. 2.

Abb. 1. Geschwindigkeit/Zeit-Diagramm für die Reaktion von K_nFeF_{3+n} mit CCl_4 (p_{CCl_4} = 5 kPa, T = 673 K)

Abb. 2. Partialdampfdruckabhängigkeit von r_{sp} für die Reaktion von K_nFeF_{3+n} mit CCl_4 (T = 673 K)

Die Abhängigkeit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit vom CCl_4-Partialdruck ist in Abb. 2 dargestellt. Wie bereits für die Reaktion von CCl_4 mit festen Alkalifluoriden beschrieben [9], zeigen auch die r_{sp}/p_{CCl_4}-Kurven für die Reaktion der untersuchten Fluoroferrate-(III) den typischen Verlauf einer Sättigungskurve, wobei dieser Effekt beim $KFeF_4$ deutlicher ausgeprägt ist. Offensichtlich ist r_{sp} nicht dem CCl_4-Dampfdruck direkt proportional, sondern lediglich der an der Festkörperoberfläche adsorbierten CCl_4-Konzentration, die sich durch einen Freundlich-Isothermen-Ausdruck wiedergeben läßt:

$$P_{ads.} = kp^n. \tag{1}$$

Damit bekommt die Geschwindigkeitsgleichung den Ausdruck:

$$r_{sp} = Kkp^n = K^*p^n. \tag{2}$$

Durch Auftragen von $\lg r_{sp}$ gegen $\lg p_{CCl_4}$ lassen sich somit die komplex zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante K^* und der das Ausmaß der Adsorption charakterisierende Exponent n ermitteln (Abb. 3). Die bestimmten Werte für K^* und n sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Fluoroferrate-(III) ist in Form des Arrhenius-Diagramms in Abb. 4 wiedergegeben. Die aus dem Anstieg der Arrheniusgeraden ermittelten Aktivierungsenthalpien weisen deutliche Unterschiede zwischen $KFeF_4$ und K_3FeF_6 aus (Tab. 1).

Unter Verwendung der in Tab. 1 zusammengefaßten kinetischen Daten kann das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion in folgender Form geschrieben werden:

$$r_{sp} = Ae^{-\Delta H^*/RT}p^n_{CCCl_4}. \tag{3}$$

Die in Abb. 2 eingezeichneten Kurven geben den nach Gl. 3 berechneten Verlauf wieder, während die Meßpunkte die experimentell ermittelten Werte wiedergeben.

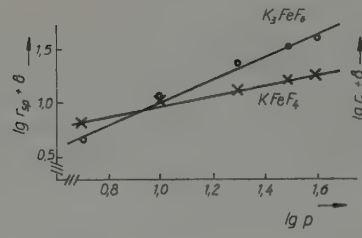


Abb. 3.

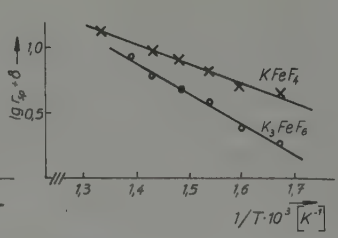


Abb. 4.

Abb. 3. Langmuir-Isothermen-Auftragung für die Reaktion von K_nFeF_{3+n} mit CCl_4 ($T = 673$K)

Abb. 4. Arrhenius-Diagramm für die Reaktion von K_nFeF_{3+n} mit CCl_4 ($p_{CCl_4} = 5$ kPa)

Tabelle 1. Kinetische Daten der Reaktion $\{K_nFeF_{3+n}\}_s + \{CCl_4\}_g$ ($n = 1, 3$)

	$KFeF_4$	K_3FeF_1
$K^* \cdot 10^1$ [mol/m² s kPa]	3,06	2,45
n	0,53	0,90
E_A [kJ/mol]	25,7	40,1
A [mol/m² s kPa]	$3{,}413 \cdot 10^{-1}$	$2{,}27 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 2. Vergleich der für $p_{CCl_4} = 230$ kPa berechneten mit den experimentell ermittelten r_{sp}-Werten

	$KFeF_4$	K_3FeF_1
r_{sp} – berechnet [mol/m² s]	$5{,}49 \cdot 10^{-7}$	$1{,}95 \cdot 10^{-6}$
r_{sp} – experimentell [mol/m² s]	$4{,}83 \cdot 10^{-7}$	$2{,}06 \cdot 10^{-6}$

Unter veränderten apparativen Bedingungen [10] sind für einen CCl_4-Partialdruck von $p_{CCl_4} = 230$ kPa die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt und den nach Gl. (3) berechneten r_{sp}-Werten für diesen Partialdruck gegenübergestellt worden. Wie die gute Übereinstimmung der in Tab. 2 aufgeführten r_{sp}-Werte zeigt, werden die Reaktionen auch über einen größeren Partialdruckbereich durch die in Gl. (3) eingesetzten Werte von Tab. 1 richtig wiedergegeben.

4. Diskussion

Unter Verwendung von Kaliumfluoroferraten-(III) wurden durch HORN bei Reaktionen mit CCl_4 in Integralreaktoren wesentlich höhere Ausbeuten an CCl_3F erhalten

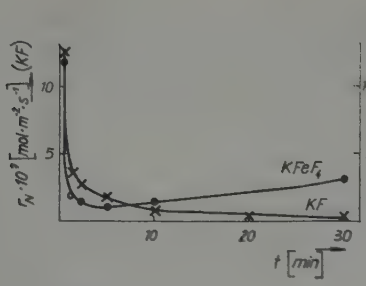


Abb. 5.

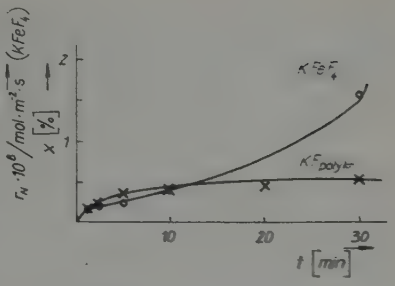


Abb. 6.

Abb. 5. Geschwindigkeit/Zeit-Diagramm für die Reaktion von $KFeF_4$ bzw. KF mit CCl_4 ($p_{CCl_4} = 5$ kPa, $T = 673$ K)

Abb. 6. Umsatz/Zeit-Diagramm für die Reaktion von $KFeF_4$ bzw. KF mit CCl_4 ($p_{CCl_4} = 5$ kPa, $T = 673$ K)

als mit reinem Kaliumfluorid. In Abb. 5 sind die Geschwindigkeit/Zeit-Kurven für $KFeF_4$ und KF gegenübergestellt, wobei r_N die auf die spezifische Oberfläche der Feststoffe normierte makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit repräsentiert. Wie deutlich zu erkennen ist, unterscheiden sich die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten, aus denen die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden, um nahezu eine Größenordnung. Das heißt, im Widerspruch zu den Ergebnissen von HORN besitzt KF eine wesentlich größere chemische Reaktivität als $KFeF_4$ bzw. K_3FeF_6. Während jedoch die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit für KF entsprechend dem erwarteten Verlauf einer Festkörperreaktion mit zunehmender Produktschichtdicke stark abfällt, wird für $KFeF_4$ wie für K_3FeF_6 (Abb. 1) ein deutlicher Wiederanstieg von r_N beobachtet, wie er sich nur durch einen Mechanismuswechsel erklären läßt. Im Ergebnis dessen nimmt die entsprechende integrale Darstellung (x/t-Diagramm) von Abb. 5 den in Abb. 6 dargestellten Verlauf an, wobei nach längeren Reaktionszeiten dieser Unterschied sehr deutlich wird. Der für die untersuchten Kaliumfluoroferrate-(III) festgestellte Wiederanstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist letztlich die Ursache dafür, daß nach längeren Reaktionszeiten mit Fluoroferraten wesentlich höhere Umsätze erzielt werden als mit KF.

Röntgendiffraktometrische Analysen der nach unterschiedlichen Zeiten erhaltenen festen Reaktionsprodukte ergaben in allen Fällen die in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen. Die wasserhaltigen Produkte erklären sich dadurch, daß trotz Trocknung der

Tabelle 3. Röntgendiffraktometrisch ermittelte Produktzusammensetzung der untersuchten Fluoroferrate

Edukt	Produkt
$KFeF_4$	$K_2FeCl_5 \cdot H_2O$; $FeCl_3$
K_3FeF_6	$K_2FeCl_5 \cdot H_2O$; KCl

eingesetzten Gase aufgrund der außerordentlich geringen Feststoffmengen geringste Restspuren an H_2O im Durchströmreaktor ausreichend sind. Damit lassen sich für die Reaktion der Fluoroferrate-(III) folgende Bruttoreaktionsgleichungen aufstellen:

$$2\{KFeF_4\}_s + 8\{CCl_4\}_g \xrightarrow{(H_2O)} \{K_2FeCl_5 \cdot H_2O\}_s + \{FeCl_3\}_s + 8\{CCl_3F\}_g, \quad (4)$$

$$\{K_3FeF_6\}_s + 6\{CCl_4\}_g \xrightarrow{(H_2O)} \{K_2FeCl_5 \cdot H_2O\}_s + \{KCl\}_s + 6\{CCl_3F\}_g. \quad (5)$$

Die Fluoroferrate-(III) werden durch unterschiedlich verknüpfte Eisen-Fluor-Oktaeder gebildet, während die Kationen zwischen diesen angeordnet sind. Während K_3FeF_6 isolierte $[FeF_6]^{3-}$-Oktaeder enthält, liegen in K_2FeF_5 über gemeinsame Ecken verknüpfte $[FeF_4F_{2/2}]^{2-}$-Oktaeder und in $KFeF_4$ über gemeinsame Kanten verknüpfte $(FeF_2F_{4/2}]^-$-Oktaeder vor. Die Verknüpfung über alle 6 Oktaederecken führt schließlich zu dem im FeF_3 realisierten Strukturprinzip, in dem $[FeF_{6/2}]$-Oktaeder zur dreidimensionalen Vernetzung führen. Die Bildung der komplexen Chlorofluoroferrate-(III) sollte über die intermediäre Bildung von Gemischthalogenoferraten gemäß Gl. (6) verlaufen:

$$\{K_nFeF_{3+n}\}_s + m\{CCl_4\}_g \rightarrow \{K_nFeF_{3+n-m}Cl_m\}_s + m\{CCl_3F\}_g \quad (6)$$

$(n = 1\text{–}3,\ m = 1\text{–}6)$.

Trotz umfangreicher röntgenographischer sowie IR- und Raman-spektroskopischer Untersuchungen konnte jedoch bisher diese zwischenzeitliche Bildung von Chlorofluoroferraten-(III), die auch in der Literatur noch nicht beschrieben wurden, nicht festgestellt werden. Offensichtlich wird ein einmal in Reaktion getretener Eisen-Fluor-Oktaeder, in dem ein partieller Fluor-Chlor-Austausch stattgefunden hat, im Weiteren wesentlich schneller abgebaut als ein noch sterisch intakter Oktaeder, so daß es zu keiner Anreicherung der Chlorofluoroferrate-(III) kommt. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß das Hexafluoroferrat bis zum bisher nicht beschriebenen Hexachloroferrat-(III) durchreagiert, um dann in das Pentachloro-aquo-ferrat-(III) und KCl zu zerfallen. Ebensowenig wahrscheinlich ist, daß $KFeF_4$ zum zwar bekannten, aber nicht nachgewiesenen Tetrachloroferrat-(III) reagiert, um dann in $K_2FeCl_nH_2O$ und $FeCl_3$ in H_2O-Gegenwart zu zerfallen. Viel wahrscheinlicher ist, daß ein intermediär gebildetes, aber nicht beständiges Chlorofluoroferrat-(III), wie in Gl. (7) und (8) dargestellt, zerfällt

$$6\,K_3FeF_{6-n}Cl_n \rightarrow (6 - n)\,K_3FeF_6 + 3n\,KCl + n\,FeCl_3, \quad (7)$$

$$4KFeF_{4-n}Cl_n \rightarrow (4 - n)\,KFeF_4 + n\,KCl + n\,FeCl_3 \quad (8)$$

und KCl mit $FeCl_3$ entsprechend Gl. (9) unter den konkreten Reaktionsbedingungen in Gegenwart geringster Feuchtigkeitsspuren im dynamischen Gasstrom zu den gefundenen Reaktionsprodukten weiterreagieren:

$$2\,KCl + FeCl_3 \xrightarrow{T/H_2O} K_2FeCl_5 \cdot H_2O. \quad (9)$$

Auch ein Zerfall intermediär gebildeter Chlorofluoroferrate-(III) entsprechend Gl. (10) und (11) ist in Betracht zu ziehen,

$$6\,K_3FeF_{6-n}Cl_n \rightarrow (6-2n)\,K_3FeF_6 + 6n\,KF + 2n\,FeCl_3, \qquad (10)$$

$$3\,KFeF_{4-n}Cl_n \rightarrow (3-n)\,KFeF_4 + n\,KF + n\,FeCl_3, \qquad (11)$$

wobei dem auf diese Weise gebildeten festen Kaliumfluorid eine besondere Reaktivität zuzuschreiben ist, so daß es sofort in eine heterogene Halogenaustauschreaktion mit CCl_4 tritt und somit in KCl umgewandelt wird. Damit sind auch nach diesem Reaktionsschema die Bedingungen für die Bildung von $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ entsprechend Gl. (9) gegeben. Zum anderen muß darauf hingewiesen werden, daß die röntgenographische Phasenanalyse die Zusammensetzung der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsgemische wiedergibt und davon auszugehen ist, daß $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ erst beim Abkühlen gebildet wird, während bei Reaktionstemperatur das Gleichgewicht [Gl. (9)] stark auf die Seite der Edukte verschoben ist.

Das im Ergebnis der Reaktion [Gl. (7), (8), (10), (11)] gebildete $FeCl_3$ sollte maßgeblich den in den r_N/t-Kurven (Abb. 1) festgestellten, überraschenden Wiederanstieg der makroskopisch beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Analog zu Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktionen sollte $FeCl_3$ aber auch in der Lage sein, mit CCl_4 Lewis-Säure-Base-Gleichgewichte auszubilden,

$$Cl_3C{-}Cl + FeCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta+}{Cl_3C} \ldots Cl \ldots \overset{\delta-}{FeCl_3} \qquad (12)$$

wodurch die Elektrophilie am C-Atom erhöht wird und die als nichtkatalysierte heterogene Halogenaustauschreaktion gestartete in eine heterogenkatalysierte Reaktion übergeht. Die makroskopisch beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wird somit maßgeblich durch die Reaktion noch intakter Eisen-Fluor-Oktaeder mit durch $FeCl_3$ gemäß Gl. (12) aktiviertem CCl_4 bestimmt.

Die Reaktion des durch Zerfall von Kaliumchlorofluoroferrat-(III) gebildeten KF, das unter diesen Bedingungen eine relativ hohe spezifische Oberfläche besitzt, verläuft aufgrund der höheren spezifischen Reaktivität wesentlich schneller, hat jedoch keinen Einfluß auf die Makrokinetik des Prozesses, die durch den langsameren ersten Schritt des Fluor-Chlor-Austausches am FeF_6-Oktaeder bestimmt wird. Daß unter Verwendung von Fluoroferraten-(III) nach längeren Reaktionszeiten – wie sie bei bisherigen Untersuchungen in Integralreaktoren ausnahmslos betrachtet wurden – trotz geringerer spezifischer Reaktivität wesentlich höhere Umsätze im heterogenen Fluor-Chlor-Austausch mit CCl_4 erzielt werden als mit den entsprechenden Alkalifluoriden, ist neben der katalytischen Wirkung der lewis-sauren Chloride einer weiteren Besonderheit zuzuschreiben: Im Gegensatz zu den unter Verwendung einfacher Metallfluoride als Reaktionsprodukt zu erwartenden nichtflüchtigen Metallchloriden, die durchweg kompakte, dichte Produktschichten bilden [11], besitzen $FeCl_3$ bzw. komplexe Chloroferrate-(III) bei diesen Reaktionstemperaturen bereits einen merklichen Dampfdruck. Dies führt dazu, daß poröse, für die gasförmigen Reaktanden leicht durchlässige Produktschichten gebildet werden.

Schrifttum

[1] Kitano, K., und K. Fukui: J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **58** (1955) 352.
[2] Barringer, C. M., und B. F. Harvey: US-Pat. 2.739.989, 37. 3. 1956.
[3] Vechio, M., und G. Stefani: Chim. Ind. (Milan) **56** (1974) 182.
[4] Farbwerke Höchst AG; Franz. Pat. 1.445.032, 8. 7. 1966.
[5] Dow Chemical Corp.: US-Pat. 3.131.226, 28. 4. 1964.
[6] Kolditz, L., und F. Janiak: DDR-Pat. 129.899, 15. 2. 1978.
[7] Horn, P. E.: Dissertation, TU Hannover 1970.
[8] Rozovskij, A.: in: Festkörperchemie – Beiträge aus Forschung und Praxis, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973, S. 78/79.
[9] Kemnitz, E., und D. Hass: Z. phys. Chemie, im Druck.
[10] Kemnitz, E.: Dissertation B, Humboldt-Universität zu Berlin 1986.
[11] Hass, D., und E. Kemnitz: Wissenschaftliche Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena (1986) 18.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 945–950

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, W. I. Z. und Z. I. P. C. der Akademie der Wissenschaften der DDR

On the dependence of chlorine supersaturation on the concentration and the cation of the chloride solution during chlorine evolution

By **L. Müller**[1], **M. Krenz** and **K. Rübner**

With 5 Figures and 1 Table (Received 8th March 1988)

Zusammenfassung

Es konnte eine auf experimentellen Ergebnissen beruhende Erklärung für die unerwartete Abhängigkeit der Chlorübersättigung bei seiner anodischen Entwicklung in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Kation der verwendeten Chloridlösung gegeben werden. Es zeigte sich, daß die Abnahme der Übersättigung mit steigender Chloridkonzentration auf die Beschleunigung des Abtransportes des Reaktionsproduktes von der Elektrodenoberfläche in das Lösungsinnere infolge Erhöhung des Anteils des Abtransportes durch Gasblasen zurückgeführt werden kann.

Supersaturation of chlorine at the electrode surface during its anodic evolution is a function of different physico-chemical parameters of the solution and the electrode surface [1, 2]. Such parameters are the temperature, the viscosity, the electrode material, the surface state, the current density etc. [1, 2]. Earlier it was shown by us [1], that the supersaturation of chlorine at the electrode surface strongly depends on the KCl concentration of the solution from which chlorine is evolved. At a constant chloride concentration supersaturation of chlorine differs for different alkaline or earthalkaline cations [3]. The objekt of this paper is to give on explanation for this behaviour.

Experiment

All experiments were carried out in aqueous solutions at a temperature of 25°C. Platinized Pt-electrodes were used. The electrodes, which had the form of discs ($\emptyset$ = 8 mm) were vertically positioned. All solutions were made up form p.a. substances on triply distilled water.

Methods

The supersaturation of chlorine at the surface of the gas evolving electrode was determined by the change of the anode potential with time after interruptung the stady—state current of chlorine evolution. The shape of the potential time curve (Fig. 1) is a typical one for a diffusion controlled potential decay curve [4]. On its basis the supersaturation at the surface of the gas evolving electrode was calculated by the Nernst equation on the basis of the difference between the potential at a time $t \cong 10 \ldots 100\,\mu s$

[1] Prof. Dr. L. Müller, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Bereich Phys. und Theor. Chemie, Bunsenstraße 1, Berlin, DDR-1080.

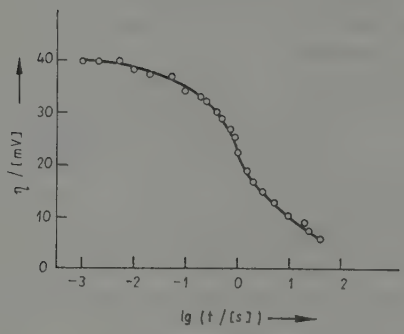


Fig. 1

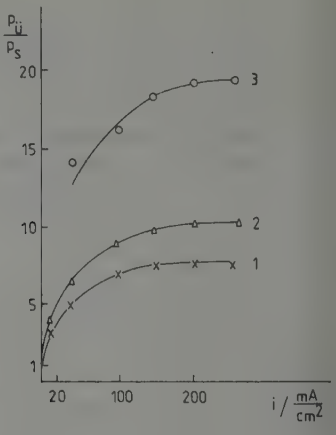


Fig. 2

Fig. 1. Potential—decay curve of the cathodic process of hydrogen evolution.
1 M H_2SO_4, 298 K, plat. Pt. i = mA/cm^2

Fig. 2. Dependence of the chlorine supersaturation on the current density for different concentrations of KCl
pH = 3, 298 K, smooth Pt
curve 1—3 M KCl
curve 2—1 M KCl
curve 3—0.5 M KCl

(beginning of the time independend part of the potential—time curve in fig. 1) and $t \to \infty$.

The fraction of chlorine leaving the surface of the gas evolving electrode by convective diffusion was obtained by measuring the dependence of the chlorine activity on the distance x from the electrode surface. On the basis of these chlorine activity profiles the thickness of the diffusion layer δ was determined. The measurement of the chlorine activity profiles is based on the use of a Pt-microelectrode for the potentiometric determination of the chlorine activity at different distances x from the gas evolving electrode [2]. The gas evolving electrode was mounted on the front of the movable arm of a micrometer screw. By this means the distance x between the gas evolving electrode and Pt-microelectrode could be altered in 10 μm steps. The chlorine activity was determined by measuring the reversible chloride/chlorine potential at the Pt-microelectrode immediatly after interrupting the current of Cl_2-evolution. By means of the observed dependence of potential on x, the chlorine concentration profile was calculated and the thickness of the chlorine diffusion layer was estimated. Using the determined thickness of the diffusion layer and the value of supersaturation at the electrode surface under the same conditions, the part of Cl_2 leaving the electrode surface by convective diffusion was estimated on the basis of the first diffusion law.

The relative flow velocity of the solution near the electrode surface was also obtained with the help of the microelectrode. For this purpose the limiting diffusion current of the reduction of chlorine produced at the gas evolving electrode was measured at the microelectrode in dependence on the distance x between the two electrodes. Because of the stationary stirring effect caused by the growing and rising chlorine bubbles the microelectrode can be compared with a plate in a laminar stream. In this case the limiting current is proportional to $(\delta_x)^{-1}$ and the concentration of chlorine $C^x_{Cl_2}$ at the distance x. Furthermore, from the model of a plate in a laminar stream follows: $\delta_x = \text{prop } V_x{}^{1/2}$, where V_x is the flow rate of the solution at the distance x [5].

Results and discussion

Figure 2 shows the chlorine supersaturation (Pü/Ps) at the surface of the gas evolving electrode as a function of the current density and different concentrations of KCl in the solution. It can be seen that the supersaturation strongly decreases with increasing KCl concentration. This was also observed in solutions of varying NaCl concentration. Figure 3 shows the dependence of supersaturation on the nature of the cation at constant chloride ion concentration. To explain these results we checked the influence of different parameters which can alter by changing the chloride concentration or the cation. The Viscosity as an important parameter can be excluded, because it only changes by a small amount which is moreover in the wrong direction. The viscosity increases from 0,5 to 3 M KCl, but supersaturation decreases. The change of the structure of the solution, characterized by the mean activity coefficient, can also be excluded, because $f \pm$ has nearly the same values for 1,2 and 3 M KCl-solutions. On the other hand the difference of the chlorine supersaturation between a 3 M LiCl- and 3 M KCl-solution is small, although the mean activity coefficients are quite different. ($f \pm_{(3\,\mathrm{M\,KCl})} = 0{,}569$; $f \pm_{(3\,\mathrm{M\,LiCl})} = 1{,}156$) [6].

The known decrease of the solubility of chlorine in solutions with increasing KCl-concentration is the starting point for the following consideration: If we compare the electrochemical chlorine evolution at a constant current density in solutions with different KCl-concentrations, the supersaturation has to increase with increasing KCl-concentration. This we had to observe, because we defined supersaturation as the ratio of the activity of the dissolved gas at the electrode surface to the thermodynamic equilibrium value of solubility of the gas for the same conditions. On the other hand the transfer of the gas from the electrode surface into the solution by convective diffusion depends on the difference between these two values. Therefore, for a constant chlorine production in time in a chlorine saturated solution the supersaturation at the electrode surface should be higher in a more concentrated KCl-solution, because of the lower value of the thermodynamic solubility of the gas. These consideration neglect the variation of the mass transfer conditions with varying KCl concentration.

In order to explain the results of Fig. 2 one has to assume that the mass transfport of chlorine into the electrolyte bulk must substantially increase with increasing KCl-concentration. This may be so in more concentrated KCl-solutions by transfer of Cl_2

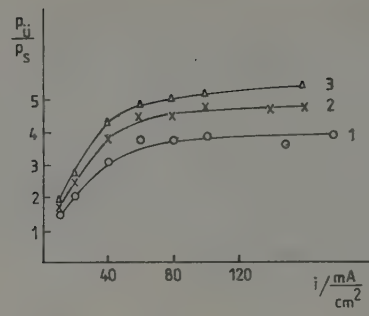


Fig. 3

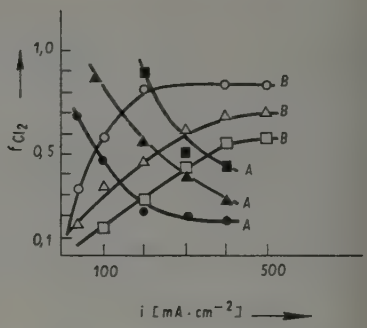


Fig. 4

Fig. 3. Dependence of the chlorine supersaturation on the current density for various cations.

pH = 3, 298 K, platinized Pt
curve 1—3 M KCl
curve 2—3 M LiCl
curve 3—3 M HCl

Fig. 4. Dependence of the chlorine removal from the electrode surface on the current density.

pH = 3, 298 K, smooth Pt
A—part of chlorine leaving the electrode surface by convective diffusion
B—part of chlorine reaching the electrolyte bulk by gas bubbles.
○ ●—3 M KCl
△ ▲—1 M KC
□ ■—0.5 M KCl

into the bulk of the solution via bubbles. This mechanism of transfer is more effective than is the mechanism of convective diffusion. Furthermore, the increasing bubble transport can lead to an intensification of stirring near the electrode surface. In this way the transfer of chlorine by convective diffusion can also be accelerated.

The decrease of supersaturation as it is shown in Fig. 2 can only be observed, if the acceleration of the transport processes overcompensates the increase of supersaturation due to the decrease of the thermodynamical solubility of chlorine in more concentrated KCl-solutions.

It was our goal to verify experimentally the assumption, that the transport of chlorine via bubbles increases with increasing KCl-concentration. In Fig. 4 the amount of chlorine leaving the electrode surface by convective diffusion in solutions of varying KCl

Table 1. i = 100 mA/cm², Smooth Pt, 298 K, pH = 3

	θ	Z_B	d_B (hm)	Δx (μm)
1 M KCl	0,12	720	60	230
3 M KCl	0,24	1470	40	330

concentration is shown. Comparing the values at constant current density the fraction of chlorine leaving the electrode surface by convective diffusion decreases with the increasing KCl-concentration. Since we have no reliable arguments for a third mechanism of gas transfer from the surface into the bulk of solution we assume that the remaining part of chlorine evolved is transfered by bubbles. This means that the transfer of chlorine from the surface via bubbles increases with increasing KCl-concentration. The curves *B* in Fig. 4 were determined independendly by direct volumetric measurement of the chlorine reaching the bulk of solution via bubbles.

Using a fotografical technique we could show (Table 2) that in 3 M KCl

- the number of growing bubbles (Z_B) at the electrode surface per cm² is higher.
- the degree of the surface cvoerage withe bubbles (θ) is larger.
- the diameter of the detaching bubbles (d_B) is smaller
- the gas bubble enriched layer near the electrode surface (Δx) is wider.

The alteration of the four bubble parameters in dependence on the KCl concentration (Table 1) shows also that there must be an increased chlorine transport via bubbles in 3 M KCl.

To explain the results of Table 1 we have to assume, that by changing the KCl-concentration some important parameters of the electrode electrolyte interphase change which have influence on the nucleus formation, the growth of bubbles and the motion of the gas bubbles after detaching from the surface. The difference in the experimentally obtained bubble parameters (Table 1) might be explained by a change of the surface tension. Our experiments show, however, that there is only a small effect of the KCl-concentration on the surface tension.

A possible explanation for a more effective gas transport by bubbles in more concentrated KCl-solutions may be found on investigating the non-stationary process of

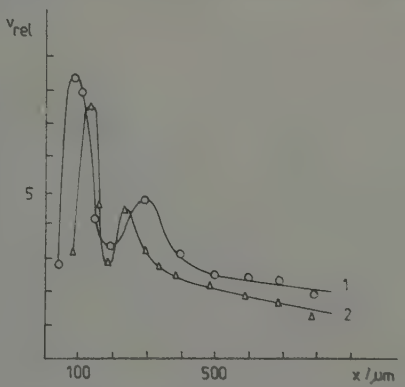


Fig. 5. Profile of the relative flow velocity of the solution during chlorine evolution.
pH = 3, 298 K, smooth Pt
curve 1—3 M KCl
curve 2—1 M KCl

bubble nucleus formation and the bubble growth up to the point of first bubble detachment. There may be a great difference to the stationary state of the process and some findings in the stationary state may be caused by the first non-stationary stage.

The fact that the number of bubbles in the bubble enriched layer is higher, but the radius of the rising bubbles is smaller in the more concentrated KCl-solution may explain the unexspectedly small effect which the increased bubble transport has on the relative flow velocity near the electrode surface (Fig. 5). Because of the smaller radius of rising gas bubbles in 3 M KCl their rising velocity is smaller than is the velocity of the rising bubbles in 1 M KCl. I.e. the larger number of bubbles in the more concentrated solution is almost compensated by their smaller velocity.

References

[1] MÜLLER, L., M. KRENZ and M. ZETTLER: Z. phys. Chemie **265** (1984) 729.
[2] MÜLLER, L., M. KRENZ and R. LANDSBERG: J. Electroanal. Chem. **180** (1984) 453.
[3] KRENZ, M.: Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin 1984.
[4] BUNE, N. JA., L. E. TSCHUWAEVA and V. V. LOSEV: Elektrokhimija (UdSSR) **23** (1987) 961.
[5] LEVICH, V. G.: Fiziko – chimitscheskaja gydrodynamika, Verl. Fizmatgiß, Moskau 1959, S. 97.
[6] ROBINSON, R. A., and R. H. STOKES: Electrolyte Solutions, Butterworths London, 1959.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 951–954

Instituto de Investigaciones Fisicoquimicas Teoricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (Argentina)

IR Evidency of the Ligand Deprotonation in the Formation of Molybdate Ion-Hydroxypolycarboxylic Acid Complexes

By **D. O. Mártire, M. R. Féliz**[1] and **A. L. Capparelli**[2]

With 1 Figure (Received 2nd May 1988)

Abstract

The IR spectra of MoO_4^{2-}-citrate solid systems have been recorded from 4000 to 200 cm^{-1}. The solid samples were prepared from solutions at *p*H 7 and 8.5. The recorded spectra show that the extent of complexation decreases with increasing *p*H in agreement with thermodynamic and kinetic studies.

Introduction

Previous kinetic [1] and thermodynamic studies [2–4] show that the complexation of Mo(VI) with citric acid does not take place in aquous solutions under *p*H conditions where only unprotonated species of both ligand and oxyanion exist. Moreover, no complexation is observed at *p*H higher than 8.5.

Similar results are observed for other complexes involving Mo(VI) [5–9].

IR studies regarding to some Molybdenum complexes are reported in the literature [10–14].

As complement of a study of the kinetics of complexation of Mo(VI) with citrate and the relevance of the ligand deprotonation, in this work we report the IR spectra recorded on solid smaples of this system, looking for alternative evidences on the pH effect on this complexation reaction.

Experimental

Reagent grade $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ (Merck) and sodium citrate (Mallinkrodt) were employed without further purification.

All *p*H measurements were carried out with a Metrohm AG *p*H-meter (to ± 0.02 *p*H units). The instrument was calibrated with appropriated buffer solutions.

For the citrate-Mo(VI) system, the absorption spectra of solid samples on KBr discs were recorded on a Perkin Elmer 580B spectrometer in the frequency range 200–4000 cm^{-1}. Aqueous solutions containing a 1 : 1 relation of Na_2MoO_4 and sodium citrate were prepared at two *p*H values: 7.0 (solution 1) and 8.5 (solution 2). The *p*H

[1] M. R. Féliz and D. O. Mártire, members of Comision de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

[2] A. L. Capparelli, Instituto de Investigaciones Fisicoquimicas Teoricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal Nro 4, (1900) La Plata, República Argentina.

was regulated by addition of 1 M HNO_3 and/or NaOH. These solutions were evaporated to dryness. The spectrum of sodium citrate isolated by crystallisation from aqueous solution of *p*H 7.5 was also recorded as reference. The spectra of Na_2MoO_4 and KNO_3 were taken from the literature [14].

Results and Discussion

The IR spectra of solid samples for the Mo(VI)-citrate system and that of solid sodium citrate are shown in Fig. 1.

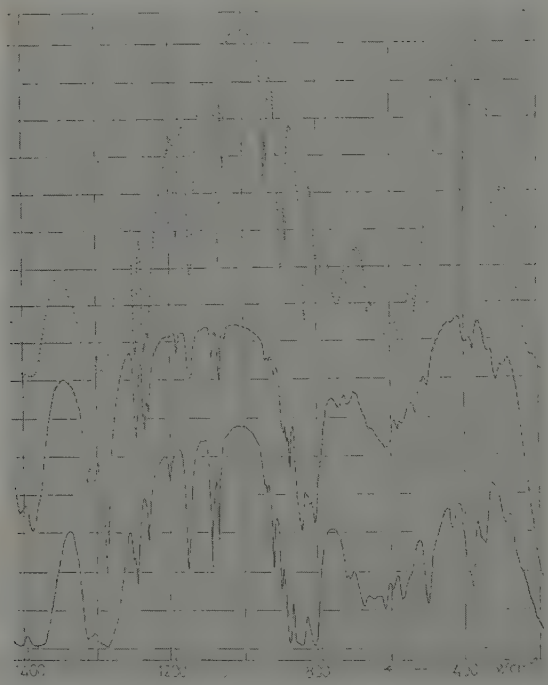


Fig. 1

The most characteric peaks observed in the IR spectra can be seen from Fig. 1. These spectra show qualitative and quantitative differences in the region 800–1000 cm^{-1} and in the region between 1000–1400 cm^{-1}. In the first region the MoO_2 and MoO_3 absorption bands are important, whereas in the second one those related to the presence of COO and OH groups in the ligand, are observed.

There are some features in the IR of complexes of Mo(VI) with several organic ligands, some of them are also present for the studies system.

(1) Formation of Mo—O bonds with OH containing ligands results in the appearance of a medium and strong stretching frequency in the region 550–650 cm^{-1} [10].
(2) The occurrence of the antisymmetric stretching associated to Mo—O—Mo bonds have been reported in several systems in the region near 770 cm^{-1} [10].
(3) Mo(VI) complexes with polydentate ligands may contain either a MoO_2 or MoO_3 core [15, 16]. In the IR spectra of oxymolybdenum complexes, metal-oxygen absorption stands out from the ligand bands. Therefore, the MoO_2 group gives two strong bands at 900–950 cm, whereas MoO_3 group gives two bands in the range 800–900 cm [11, 15, 16].
(4) The presence of absorption bands in the 1120–1130 cm^{-1}, range observed in some system have been assigned to the vibrations of C—O—Mo bond [13].

Taking into account the previous facts, the following conclusions can be obtained.

a) In the region 800–1000 cm^{-1}, the bands observed at 930 and 950 can be ascribed to the Mo—O in the complexes. The presence of the last two bands could imply the MoO_2 core. The intensity of these peaks decreases with increasing *p*H. At *p*H higher than 8.5 no bands assigned to MoO_2 core are observed.

b) In the region 1000–1400 cm^{-1} where the most significant difference is related to the peak at 1100 cm^{-1} which is absent in the ligand and MoO_4^{2-} [21]. This band could be assigned to the vibration of the C—O—Mo bond, which is more intense in the at *p*H 7. At *p*H 8.5 its intensity suggests a small proportion of these bonds.

c) Around 1300 cm^{-1}, at *p*H 7 it can be seen a shift probably associated to the COO stretching in salt formation. At *p*H 8.5, this group of three peaks resembles completely to that of the ligand, suggesting that this group is not interacting with the oxyanion.

Other qualitative differences can be seen directly in the spectra. A similar IR pattern has been reported for the Mo(VI)-malate complex [13].

Hence the results obtained suggest that

(I) under these experimental conditions in the presence of citrate, Mo(VI) is in the monomeric state. No band is observed near 770 cm^{-1}. Similar results have been observed for other hydroxypolycarboxylic acids [13].

(II) The presence of MoO_2 core could admit at least two different interpretations.

(i) some of the complexity of the Mo(VI)-citrate system in solution, where two kinds of complexes have been reported [2, 4], i.e. $MoC_2(OH)_2L$ and $MoO_3(OH)L$ (L means unprotonated ligand) is retained in the solid samples. Taking into account the observed bands, the $MoO_2(OH)_2L$ complex should be present in major extent in the solid samples.

(ii) Mo(VI) is fully coordinated by the ligand, i.e. the three COO and OH groups. Such coordination pattern has been already advanced in the literature [2]. However, this result could be no longer valid in solution, where a rapid interconversion between two structures involving only two COO and OH groups leaving the third COO group free has been postulated for explaining nmr experiments. Moreover, the nmr spectra [1] of the aqueous complex at different *p*H's, show the appearence of a signal in the

middle of the AB pattern belonging to methylene groups in citrate. This signal intensity decreases with increasing *p*H.

(III) the extent of complexation decreases with increasing *p*H as seen from the intensity behaviour associated to different bonds between Mo(VI) and the ligand.

These results are in agreement with kinetic and thermodynamic studies. In a temperature jump study performed on this system the relaxation amplitudes decrese with increasing *p*H. No relaxation spectra is also observed at *p*H higher than 8.5 [1].

All these facts agree with the hypothesis that the complexation between Mo(VI) and citric acid is proton assisted during the expansion of the coordination sphere of the oxoanion.

Acknowlegment

This work was supported in part by the Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de la República Argentina and Comision de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC). Part of the equipment and reagents used in the present work was provided by the cooperation agreement between the University of Maiz and the Universidad Nacional de La Plata. We also thank to Lic. J. Güida for recording the IR spectra.

References

[1] Mártire, D., M. R. Féliz and A. L. Capparelli: An. Asoc. Quim. Argent. **75** (1988) 603.
[2] Bartusek, M., J. Havel and D. Matula: Coll. Czech. Chem. Commun. **51** (1986) 2702.
[3] Fedorov, A. A.: Zh. Anal. Khim. **29** (1974) 891.
[4] Cruywagen, J. J., and R. F. van der Water: Polyhedron **5** (1986) 521.
[5] Cadiot, M., and B. Viossat: Rev. Chemie Minerale **6** (1969) 72.
[6] Chalmers, R. A., and A. G. Sinclair: J. Inorg. Nucl. Chem. **29** (1967) 2065.
[7] Fedorov, A. A.: Zh. Obshcs. Khim. **45** (1975) 1072.
[8] Funashi, S., Y. Kato, M. Nakayama and M. Tanaka: Inorg. Chem. **20** (1980) 1752.
[9] Kustin, K., and K. Gilbert: J. Amer. Chem. Soc. **98** (1976) 5502.
[10] Rajan, O., and Chakravorty: Inorg. Chem. **20** (1981) 660.
[11] Butcher, R. J., H. Kipton, J. Powell, J. Wilkins and S. Hian Yong: J. Chem. Soc., Dalton Trans.
[12] Buslaev, Y., and R. Davidovich: Russ. J. Inorg. Chem. **13** (1969).
[13] Somova, I. I., Y. Tselinskii, M. V. Mokhosoev and O. P. Karpor: Zh. Neorg. Khim. **19** (1974) 41.
[14] Sadtler Standard Spectra, vol. 1 and 4, 1965.
[15] Cotton, F. A., and R. M. Wing: Inorg. Chem. **4** (1965) 867.
[16] Griffith, W. P.: J. Chem. Soc. (A) (1969) 211.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 955–960

Department of Chemistry, Osmania University, Hyderabad (India)

Thermodynamics of Electrolyte Solutions: An EMF Study of the Activity Coefficients of NaCl in the Ternary System $NaCl + BaCl_2 + H_2O$ at 25 °C

By **N. Kondala Rao** and **J. Ananthaswamy**[1]

With 1 Figure and 3 Tables (Received 8th May 1987)

Abstract

The activity coefficients of NaCl in $NaCl + BaCl_2 + H_2O$ system at 25°C were determined at the total ionic strengths of 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 by an emf method, using a sodium ion-selective electrode and Ag/AgCl electrode. The data were fitted to the Harned equation of the form:

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A^0 - \alpha_{AB} y_B - \beta_{AB} y_B^2$$

and the Harned coefficients (α_{AB}, β_{AB}) were evaluated. The data were also analysed using the Pitzer equations and the corresponding binary and ternary interaction parameters estimated.

Introduction

Mixed electrolyte solutions occur in many geochemical, biological and industrial systems and the activity coefficient data of electrolyte solutions are useful in understanding the chemistry of these systems. Activity coefficient data is available for a fairly large number of single electrolytes in aqueous solutions at 25°C [1]. But, such activity coefficient data is not yet readily available for mixed or multicomponent electrolyte solutions. Activity coefficients of NaCl in $NaCl + BaCl_2 + H_2O$ mixtures were estimated at 25°C by CHRISTENSON [2] at a total ionic strength (I) of 1 and by LANIER [3] at $I = 1$ and 3. Also, ROBINSON and BOWER [4], studied this system isopiestically at 25°C. However a comprehensive study to estimate the activity coefficients of NaCl in this system is still lacking. Hence, in the present study, the mean ionic activity coefficients of aqueous NaCl solutions were estimated in $NaCl + BaCl_2 + H_2O$ system at 25°C and total ionic strength values of 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 by an emf method.

Experimental

The cell consisted of a Na ion-selective electrode (Elico: India) and an Ag/AgCl electrode in a mixture of aqueous NaCl and $BaCl_2$ solutions placed in a double-walled glass vessel whose temperature was maintained constant by circulation of thermostated water.

Na ion-selective electrode	NaCl (m_A) + $BaCl_2$ (m_B)	Ag, AgCl electrode

[1] N. KONDALA RAO and J. ANANTHASWAMY, Department of Chemistry, Osmania University, Hyderabad 500007, India.

The electrodes were connected to a high impedance ($\simeq 10^{12}\,\Omega$) unit gain amplifier. The output of this amplifier was measured by a Keithly $5\frac{1}{2}$ digit electrometer/multimeter (Model: DMM 191). The accuracy of emf measurements was $\pm$ 0.1 mV.

Analytical grade NaCl (GR: S Merk) and $BaCl_2$ (GR: S Merk) were used without further purification. The stock solutions were standardized volumetrically using $AgNO_3$. All solutions were added using a weight burette and concentrations were calculated in units of molality. At any ionic-strength one set of potential measurements consisted of starting with pure NaCl solution and adding aliquots of $BaCl_2$ solution and vice-versa. At every ionic-strength the overlapping portion between the first and second experiments was used to test the reproducibility and accuracy of the measurements.

Results and Discussion

The potentials of the Na ion-selective electrode vs the Ag/AgCl electrode in NaCl—$BaCl_2$ mixtures are described by the relation:

$$E_{\mathrm{NaCl-BaCl_2}} = E_0 + k \log (a_{\mathrm{Na}} a_{\mathrm{Cl}} + K a_{\mathrm{Ba}}^{1/2} a_{\mathrm{Cl}}) \tag{1}$$

where K is the selectivity coefficient of NaCl for Ba^{2+} ions and k is the Nernst slope.

In pure NaCl solutions, $a_{\mathrm{Ba}} = 0$ and thus:

$$E_{\mathrm{NaCl}} = E_0 + k \log a_{\mathrm{Na}} a_{\mathrm{Cl}}. \tag{2}$$

In pure $BaCl_2$ solutions $a_{\mathrm{Na}} = 0$ and thus:

$$E_{\mathrm{BaCl_2}} = E_0 + k \log K a_{\mathrm{Ba}}^{1/2} a_{\mathrm{Cl}} \tag{3}$$

or

$$K = (1/a_{\mathrm{BaCl_2}}^{3/2}) \exp \{2.303(E_{\mathrm{BaCl_2}} - E_0)/k\}. \tag{4}$$

At each ionic-strength the emfs of the cell were first measured with pure NaCl solutions in order to calibrate the electrodes. Then, E_0 and k values were estimated by plotting these emfs (E_{NaCl}) against log a_{NaCl}. The activity coefficients of pure NaCl solutions were taken from the NBS data (5). Next, the emfs of the cell were measured with pure $BaCl_2$ solutions. These emfs ($E_{\mathrm{BaCl_2}}$) along with the E_0 and k values were substituted in eq. (4) to find the selectivity coefficient (K) values. The values of K were in the range of 10^{-5} to 10^{-4} at the ionic-strengths studied and hence the term $K a_{\mathrm{Ba}}^{1/2} a_{\mathrm{Cl}}$ could be neglected in eq. (1). Thus, eq. (1) could be written as:

$$E_{\mathrm{NaCl-BaCl_2}} = E_0 + k \log a_{\mathrm{Na}} a_{\mathrm{Cl}} \tag{5}$$

on substituting $a_{\mathrm{Na}} = m_{\mathrm{Na}} \gamma_{\pm}$ and $a_{\mathrm{Cl}} = m_{\mathrm{Cl}} \gamma_{\pm}$ and rearranging eq. (1), we get:

$$\gamma_{\pm}^2 = \frac{1}{m_{\mathrm{Na}} m_{\mathrm{Cl}}} \exp \{2.303(E_{\mathrm{NaCl-BaCl_2}} - E_0)/k\} \tag{6}$$

where $\gamma_{\pm}$ is the mean ionic activity coefficient of NaCl in the mixture NaCl + $BaCl_2$. Thus, the mean activity coefficients ($\gamma_{\pm}$) of NaCl can be obtained by substituting the emfs of the cell with NaCl—$BaCl_2$ mixtures ($E_{\mathrm{NaCl-BaCl_2}}$) in eq. (6). All calculations

Table 1. Mean activity coefficients of NaCl in NaCl + $BaCl_2$ + H_2O system at 25°C

$I = 0.5$		$I = 1$		$I = 2$		$I = 3$	
y_B	$-\log \gamma_\pm$	y_B	$-\log \gamma_\pm$	y_B	$-\log \gamma_\pm$	y_B	$-\log \gamma_\pm$
0.0911	0.1660	0.0927	0.1869	0.0940	0.1793	0.0985	0.1502
0.1670	0.1681	0.1697	0.1866	0.1718	0.1785	0.1793	0.1571
0.2862	0.1699	0.2346	0.1886	0.2933	0.1837	0.2468	0.1582
0.3338	0.1689	0.2901	0.1885	0.3416	0.1809	0.3041	0.1616
0.3755	0.1693	0.3381	0.1901	0.3837	0.1794	0.3532	0.1667
0.4123	0.1709	0.3801	0.1890	0.4207	0.1793	0.3959	0.1651
0.4450	0.1736	0.4170	0.1891	0.4536	0.1802	0.4333	0.1648
0.4742	0.1772	0.4498	0.1903	0.4829	0.1871	0.4663	0.1656
0.4931	0.1726	0.4791	0.1924	0.5092	0.1849	0.4957	0.1658
0.5006	0.1727	0.4923	0.1857	0.5641	0.1871	0.5264	0.1679
0.5194	0.1716	0.5054	0.1871	0.6015	0.1888	0.5596	0.1659
0.5487	0.1732	0.5186	0.1883	0.6443	0.1930	0.6401	0.1733
0.5815	0.1718	0.5479	0.1886	0.6937	0.1970	0.6898	0.1698
0.6185	0.1751	0.5807	0.1859	0.7512	0.1955	0.7478	0.1779
0.6605	0.1727	0.6177	0.1873	0.8191	0.2016	0.8164	0.1774
0.7086	0.1797	0.6598	0.1870	0.9006	0.2109	0.8989	0.1731
0.7643	0.1819	0.7079	0.1907				
		0.8290	0.1907				
		0.9065	0.1921				

were done on a VAX computer. The activity coefficient data obtained at $I = 0.5, 1, 2$ and 3 are given in Table 1, at different values of y_B i.e. the ionic-strength fraction of $BaCl_2$ where

$$y_B = \frac{3m_{BaCl_2}}{(m_{NaCl} + 3m_{BaCl_2})}.$$

The $\log \gamma_\pm$ vs y_B plots are shown in Fig. 1. These $\gamma_\pm$ values, at each ionic-strength, were fitted to the Harned equation

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A^0 - \alpha_{AB} y_B - \beta_{AB} y_0^2 \tag{7}$$

where γ_A^0 is the activity coefficient of pure NaCl at the same ionic-strength as the mixture. Since, all the plots are straight lines β_{AB} was taken as zero and α_{AB} values are listed in Table 2.

Table 2. Harned coefficients of NaCl in NaCl + $BaCl_2$ + H_2O system at 25°C

I	$\log \gamma^0$	α_{AB}	[a] $RMSD \times 10^3$
0.5	−0.1666	0.0129	2.366
1.0	−0.1823	0.0131	2.650
2.0	−0.1749	0.0251	4.832
3.0	−0.1465	0.0405	3.530

[a] Root mean square deviation.

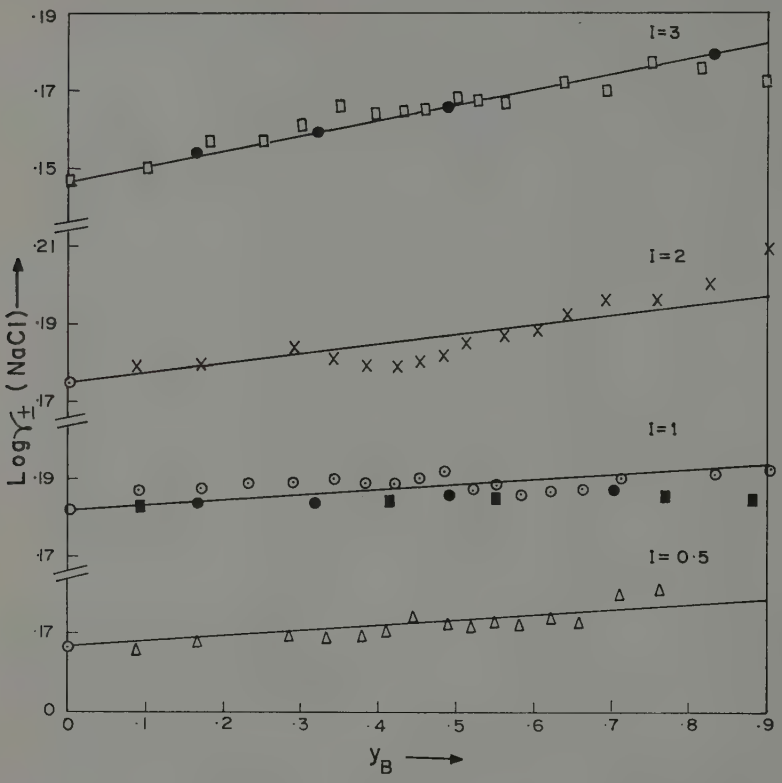


Fig. 1. Plot of log γ_{NACl} vs y_{BaCl_2}. LANIER [3] data at $I = 1$ and 3 ●; CHRISTENSON [2] data at $I = 1$ ■.

The activity coefficient data were further analyzed using the Pitzer formalism [7–10]. According to these equations the mean ionic activity coefficients of NaCl and $BaCl_2$ in pure solutions are given by the equations:

$$\ln \gamma_{NaCl} = f^{\gamma} + 2IB_{NaCl} + (3/2)\, I^2 C^{\phi}_{NaCl} + I^2 B'_{NaCl}, \tag{8}$$

$$\ln \gamma_{BaCl_2} = 2f^{\gamma} + (8I/9)\, B_{BaCl_2} + \left(4I^2/9\sqrt{2}\right) C^{\phi}_{BaCl_2} + (4I^2/9)\, B'_{BaCl_2}, \tag{9}$$

where

$$f^{\gamma} = -A^{\phi}[I^{1/2}/(1 + bI^{1/2}) + (2/b)\ln(1 + bI^{1/2})]$$

$$A^{\phi} = 0.39145 \text{ (at 25°C)},\ b = 1.2 \text{ and } \alpha = 2,$$

$$B_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} g(\alpha I^{1/2}),$$

$$B'_{MX} = \beta^{(1)}_{MX} g'(\alpha I^{1/2})/I,$$

$$g(x) = 2[1 - (1 + x).\, e^{-x}]/x^2,$$

$$g'(x) = -2[1 - (1 + x + 0.5x^2).\, e^{-x}]/x^2.$$

The NBS data [5, 6] on the activity coefficients of pure NaCl and $BaCl_2$ were fitted to the Pitzer eqs. (8) and (9) and the coefficients are given below:

$$\beta^{(0)}_{NaCl} = 0.07537, \quad \beta^{(1)}_{NaCl} = 0.27703, \quad C^{\theta}_{NaCl} = 0.001407,$$

$$\beta^{(0)}_{BaCl_2} = 0.2941, \quad \beta^{(1)}_{BaCl_2} = 1.201, \quad C^{\theta}_{BaCl_2} = -0.0319.$$

The activity coefficients of aqueous NaCl in constant ionic-strength mixtures of NaCl—$BaCl_2$ are described by the equation

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{NaCl} = \ln \gamma^0_{NaCl} &- (4/3)\, I y_B B_{NaCl} + (I y_B/3)\, B_{BaCl_2} \\ &+ (I^2/18)\,(7y_B^2 - 30 y_B)\, C^{\theta}_{NaCl} + \left(I^2 y_B/3\sqrt{2}\right)(1 - y_B/3)\, C^{\theta}_{BaCl_2} \\ &+ (I y_B/3)\,\theta_{NaBa} + (I^2 y_B/3)\,(1 - 2y_B/3)\,\psi_{NaBaCl} \\ &+ (I^2 y_B/3)\,(y_B - 4)\, B'_{NaCl} + (I^2 y_B/3)\,(1 - y_B/3)\, B'_{BaCl_2} \\ &+ (I^2 y_B/3)\,(1 - y_B)\,\theta'_{NaBa} \end{aligned} \tag{10}$$

where

$$\theta_{NaBa} = s_{\theta_{NaBa}} + E_{\theta_{NaBa}},$$

$$\theta'_{NaBa} = E_{\theta_{NaBa}}{}'.$$

The E_θ and E_θ, are called higher order electrostatic terms (11) and were calculated as described by PITZER [11].

The experimental activity coefficient data listed in Table 1 were fitted to eq. (10) to evaluate binary and ternary interaction coefficients $s_{\theta_{NaBa}}$ and ψ_{NaBaCl}. These values are listed in Table 3.

Table 3. s_θ and ψ values obtained from the activity coefficient data of NaCl

I	s_θ	ψ	RMSD × 10^3	RMSD × 10^3 with $s_\theta = 0.06993$ and $\psi = 0.07589$	RMSD × 10^3 with $s_\theta = 0.067$ and $\psi = -0.012$
0.5	−0.2200	0.5693	1.931	2.073	4.4096
1.0	0.2151	−0.2986	2.286	5.917	3.1806
2.0	−0.0494	0.0710	2.643	3.187	6.3314
3.0	0.0969	−0.02995	2.148	9.589	3.9387

Next, the activity coefficient data at all the four ionic strengths were fitted into a single least square program and common s_θ and ψ values were evaluated. These s_θ and ψ values are 0.06993 and 0.07589 respectively. The RMSD values for these s_θ and ψ values are also listed in Table 3. PITZER [11] analysed the isopiestic data of ROBINSON and BOWER [4] and obtained the values of $s_\theta = 0.067$ and $\psi = -0.012$. The activity coefficient data obtained in the present work was analyzed with these s_θ and ψ values as well. The corresponding RMSD values are also listed in the last column of Table 3. By comparing the RMSD values in the last two columns of Table 3, it is evident that the values $s_\theta = 0.067$ and $\psi = -0.012$ may also be useful in describing the data obtained in the present work.

Acknowledgements

The authors wish to thank Prof. T. NAVANEETH RAO, Prof. B. SETHURAM and Prof. G. ATKINSON (University of Oklahoma, Norman, USA) for constant encouragement and many helpful discussion. NKR is thankful to CSIR for the award of J.R.F.

References

[1] ROBINSON, R. A., and R. H. STOKES: Electrolyte Solutions, (Butterworths, London) 1959, Appendix 8.
[2] CHRISTENSON, P. G.: J. Chem. Eng. Data **18** (1973) 286.
[3] LANIER, R. D.: J. Phys. Chem. **69** (1965) 3992.
[4] ROBINSON, R. A., and V. E. BOWER: J. Res. Nat. Bur. Stand. **69A** (1965) 19.
[5] HAMER, W. J., and WU YUNG CHI: J. Phys. Chem. Ref. Data **1** (1972) 1047.
[6] GOLDBERG, R. N., and R. L. NUTTALL: J. Phys. Chem. Ref. Data **7** (1978) 263.
[7] PITZER, K. S.: J. Phys. Chem. **77** (1973) 268.
[8] PITZER, K. S., and G. MAYORGA: J. Phys. Chem. **77** (1973) 2300.
[9] PITZER, K. S., and J. J. KIM: J. Amer. Chem. Soc. **96** (1974) 5701.
[10] ANANTHASWAMY, J., and G. ATKINSON: J. Chem. Eng. Data **29** (1984) 81.
[11] PITZER, K. S.: J. Solution Chem. **4** (1975) 249.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 961–967

Institute of Materials Science, Academy of Mining and Metallurgy, Kraków (Poland)

The Effective Nuclear Charges and a Standardized Ionicity Scale

By E. Görlich[1]

With 5 Figures and 3 Tables (Received 15th January 1988)

Abstract

The relative difference of the effective nuclear charges of the two bonding atomic cores constitutes the major factor deciding on the ionicity of a heteropolar bond. Ionicity is shown to be a nonlinear function of the mean covalency of the bonds. A complex number $\chi = \bar{C} + I.i$, makes up a standardized characteristic of the heteropolar bonds.

The distribution of the negative electrostatic charge is in homeopolar bonds always symmetrical and such bonds differ only in the degree of localization of this charge. In the case of heteropolar bonds however, which are formed between atomic cores with different effective nuclear charges [1], the distribution of the charge is asymmetrical along the bond length. This asymmetry is equivalent to the ionicity of such bonds as opposed to the homeopolar symmetrical bonding.

The relative difference of the effective nuclear charges is the major factor in deciding the degree of ionicity, as the bond asymmetry:

$$I = \frac{z_{\mathrm{eff}_2} - z_{\mathrm{eff}_1}}{z_{\mathrm{eff}_2}} \times 100\%,$$

where I – standardized ionicity and $z_{\mathrm{eff}_2} > z_{\mathrm{eff}_1}$, (Tab. 1). Ionicity values based on the differences of the electronegativities are a nonlinear function of these differences [2], [3]. According to the here proposed definition $I = (1 - z_{\mathrm{eff}_1}/z_{\mathrm{eff}_2}) \times 100\%$ so, ionicity is expressed as a linear function of the ratio of effective nuclear charges of atomic cores forming a heteropolar bond.

The correlation between ionicity values obtained in this way and those based on Pauling's approach [3] is a linear one (Fig. 1), although the specific values do not agree, especially in the case of halides (Fig. 2).

Such assessment of ionicity provides only a reference point for comparison of various heteropolar bonds between non-identical cores. Actual ionicities of the bonds in particular compounds are influenced not only by the relative differences of the effective nuclear charges, but also by many other factors, such as coordination numbers, local and overall symmetry of crystalline compounds, electron configurations, the sizes of the bonding cores and so on, so they must be studied in detail using various experimental and theoretical methods. Nevertheless, the approximation given by the standardized

[1] Prof. Dr. Edward Görlich, Institute of Materials Science, Academy of Mining and Metallurgy, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland.

Table 1. Standardized ionicities and mean covalency values of heteropolar bonds in some chemical compounds

I. Acidogenic oxides

Oxide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %	Oxide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
H_2O	2.07	95.095	MoO_3	30.63	78.33
Mn_2O_7	7.12	92.34	P_2O_5	31.38	77.65
Cl_2O_7	9.01	91.265	V_2O_5	31.42	77.61
F_2O_7	13.66	40.98 (anomaly)	CO_2	31.64	77.46
OsO_4	15.25	87.67	As_2O_5	32.61	76.815
N_2O_5	15.79	87.36	Bi_2O_5	36.28	74.315
CrO_3	18.96	85.47	MnO_2	38.34	72.89
SO_3	20.12	84.77	SiO_2	42.81	69.65
TeO_3	27.81	79.97	(B_2O_3)	(43.5)	(69) empirical

II. Amphoterogenic oxides

Oxide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %	Oxide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
TiO_2	44.04	68.74	La_2O_3	62.74	52.92
(B_2O_3)	(47.58)	(66.03)	HgO	63.15	52.52
ZrO_2	50.13	64.02	BeO	63.69	51.99
Mn_2O_3	50.61	63.64	ZnO	63.94	51.74
Fe_2O_3	52.92	61.73	CdO	65.00	50.67
ThO_2	54.41	60.49	FeO	65.76	49.90
Al_2O_3	54.61	60.30	MnO	66.36	49.28
Sc_2O_3	57.66	57.65!	PbO	67.01	48.59
CuO	61.65	53.97	MgO	67.01	48.59!
			SnO	67.45	48.12

III. Alkalogenic oxides

Oxide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %	Oxide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
CaO	70.68	44.53	Li_2O	80.23	31.64
EuO	71.47	43.61	Na_2O	80.70	30.87
SrO	71.72	43.32	K_2O	82.27	28.13
BaO	73.07	41.68	Rb_2O	82.61	27.49
Cu_2O	76.33	37.44	Cs_2O	83.21	26.35
Ag_2O	76.59	37.09	CsF	85.50	11.94
Tl_2O	78.47	33.62			

Table 1. (continued)

IV. Sulphides

Sulphide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %	Sulphide	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
Cs_2S	78.98	24.70	MgS	58.70	45.55
Na_2S	75.84	28.93	MnS	57.88	46.20
Li_2S	75.25	29.66	FeS	57.13	46.78
Tl_2S	73.67	31.52	CdS	56.19	47.50
Ag_2S	70.69	34.77	CoS	55.99	47.65
SrS	64.60	40.61	ZnS	54.85	48.51
EuS	64.28	40.89	NiS	54.62	48.68
CaS	63.30	41.74	BeS	54.54	48.74
SnS	59.25	45.11	HgS	53.87	49.23
			As_2S_5	15.64	72.01

V. Hydrides

Hydride	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %	Hydride	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
$^{-}$ $^{+}$			$^{-}$ $^{+}$		
H—Cl	7.08	95.97	H—Ge	41.22	73.53
H—Br	11.76	93.22	H—Si	41.60	73.24
H—At	16.67	90.24	H—Ti	42.85	72.28
H—I	17.31	89.84	H—Pb	43.46	71.81
H—S	18.42	89.14	H—Sn	44.52	70.99
H—Se	21.15	87.42	H—Zr	49.07	67.32
H—Te	25.32	84.09	H—Hf	49.68	66.82
			$^{+}$ $^{-}$		
H—C	30.19	81.46	H—O	2.07	95.095
$^{+}$ $^{-}$			$^{+}$ $^{-}$		
H—F	15.45	43.095	H—F	15.45	43.095

VI. Nitrides

Nitride	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
$^{+}$ $^{-}$		
N—Cl	7.45	88.17
N—H	14.01	91.87

VII. Other

Compound	Ionicity I %	Mean covalency $\bar{C}$ %
CdSe	54.67	46.58
GaAs	30.00	52.51
TlAs	6.65	67.92
Hg(I)Cd	21.44	23.74
Hg(I)Zn	23.76	24.25

The ionicity of hydrides is growing from HCl to HI, contrary to their ionicities inferred from the dipole moments of these molecules. The bond ionicity cannot be however directly compared with the charge distribution on the molecule as a whole, because the nonbonding electrons play in this case a dominant role.

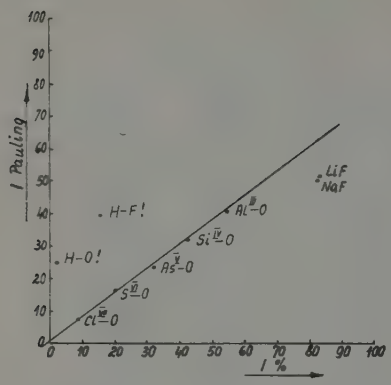


Fig. 1

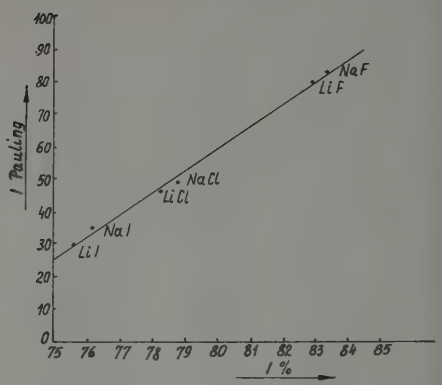


Fig. 2

Fig. 1. Linear correlation between the ionicity values according to Pauling and the proposed ones (for oxides)

Fig. 2. Linear correlation between ionicity values according to Pauling and the proposed ones (for halides)

ionicity scale has its undeniable merits as a useful means enabling ordering of a host of physicochemical data in the most divers systematic studies of chemical compounds.

The heteropolar bond character can be described more fully by using two standardized quantities: the mean bond localization degree $\bar{C}$, representing a symmetrizided homeopolar substitute for an asymmetrical bond, plus the standardized ionicity I. Both quantities can be united as a complex number: $\chi = \bar{C} + I.i$ (or $\bar{C}' + I.i$), where $\bar{C}$ (or $\bar{C}'$) is an arithmetic, or perhaps better, a geometric mean of the value C_{1-1} and C_{2-2} (or C'_{1-1}, C'_{2-2}). This complex number χ, constituting the heteropolar bond's standardized characteristic, is proposed here to be called a chemion of such bond. It presents of course only a rough approximation, but one which is suitable for comparison purposes and for systematization of the simplest two-component compounds.

From the plot Fig. 3, it follows that the ionicities I of the bonds in such compounds with a common anion show a monotonic tendency to decrease with increasing mean localization (or covalency) of these bonds $\bar{C}$, this tendency is however not a linear one. The term "ionic—covalent" type of bonding is misleading, at it suggests a linear relation $I = 100 - C$. This is not true (see Fig. 1), as the type of heteropolar bonding depends both on the degree of localization of the bonding electrons and on the degree of symmetry of the distribution of the electrostatic charges along the bond, so on two independent variables and thus the function $I = f(C)$ is not a linear one.

For the consecutive steps of ionization of manganese (from Mn^0 to Mn^{VII}) in oxides the function $I = f(\bar{C})$ is also non-linear (Fig. 4), the function $z_{eff} = f(z)$, where z is the oxidation number of the respective atomic core, is however linear: $z_{eff} = 0{,}372z + 0{,}401e$ (from Mn^I to Mn^{VII}). Thus Mn^0 (through extrapolation, using the least squares method) has $z_{eff} = 0{,}401e$, (Tab. 2). Such behaviour is a rule, as for instance with growing

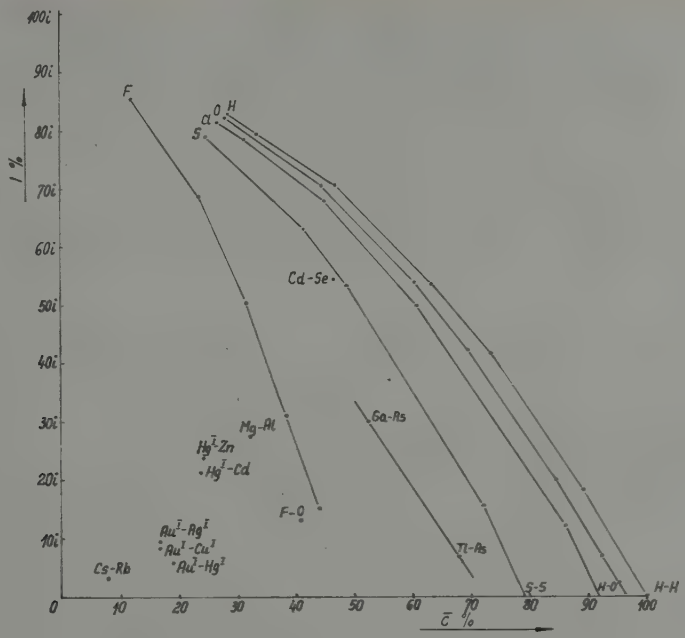


Fig. 3. Ionicity I vs mean covalency $\bar{C}$ for two-component compounds

Table 2. Effective nuclear charges of manganese in different oxidation states and the ionicities and mean covalency of the bonds in its respective oxides

Atomic core	z_{eff_v} e	I %	$\bar{C}$ %	Atomic cores behaving as:
Mn^0	0.401	87.42	16.17	Alkalogenic metal (0.32–1.02)?
Mn(I)	0.739	76.81	36.79	Alkalogenic metal (0.32–1.02)?
Mn(II)	1.072	66.36	49.28	Amphoterogenic metal (1.02–1.72)
Mn(III)	1.574	50.61	63.64	Amphoterogenic metal (1.02–1.72)
Mn(IV)	1.965	38.34	72.89	Metalloid (1.72–2.42)
Mn(V)	2.36	25.95	81.17	Metalloid (1.72–2.42)
Mn(VI)	2.56	19.67	85.06	Non-metal, cis H_2 (2.42–3.12)
Mn(VII)	2.96	7.12	92.34	Non-metal, cis H_2 (2.42–3.12)

oxidation numbers of vanadium in its oxides the values of I decrease nonlinearly with increasing values of $\bar{C}$ (Fig. 5) and the relation $z_{\mathrm{eff}} = f(z)$ remains a linear one: $z_{\mathrm{eff}_z} = 0.3803z + 0{,}314e$. Thus $z_{\mathrm{eff}_{V^0}} = 0{,}314e$ (by the least squares method) and within the probable limits of accuracy, it lies just at the transition point $0{,}32e$. The chemion of $V^0 - 0$ bond would be about $\chi = 0 + 90{,}15.i$ (mean covalency about: zero), (Tab. 3).

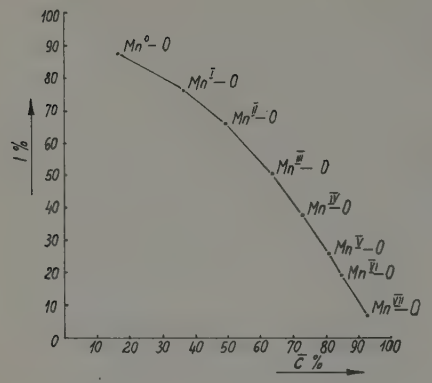


Fig. 4

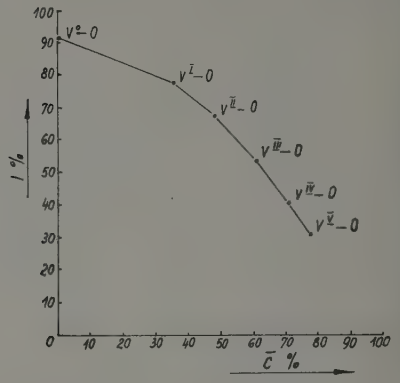


Fig. 5

Fig. 4. Ionicity I and mean covalency $\bar{C}$ of bonds in manganese oxides in different oxidation states

Fig. 5. Ionicity I and mean covalency $\bar{C}$ in vanadium oxides in different oxidation states

Table 3. Effective nuclear charges of vanadium in different oxidation states and the ionicities and mean covalency of the bonds in its respective oxides

Atomic core	$z_{\mathrm{eff}_V}\, e$	I %	$\bar{C}$ %	Atomic cores behave as:
V^0	0.314	90.15	0	Alkalogenic metal (0.32–1.02)?
V(I)	0.704	77.91	35.22	Alkalogenic metal (0.32–1.02)?
V(II)	1.038	67.43	48.16	Amphoterogenic metal (1.02–1.72)
V(III)	1.468	53.94	60.89	Amphoterogenic metal (1.02–1.72)
V(IV)	1.879	41.04	70.96	Metalloid (1.72–2.42)
V(V)	2.185	31.44	77.61	Metalloid (1.72–2.42)

The introduction of effective nuclear charges is implicitly connected with the concept of an atomic core, which melts the atomic nucleus and the core electrons into one, completely unstructured unit, which remains invariant through any kind of chemical reactions and is of spherical shape, as an approximation which is good enough for many purposes. The effective nuclear charge is in accordance with electrostatics, a positive point charge, or an effective nucleus, acting evenly on the valency electrons of an atom. Such a model was proposed in 1965 in my paper [4] and more recently by Phillips in his pseudopotential theory [5–10]. The pseudopotential theory aims at a simplification of quantum mechanical calculations, and is very useful especially in case of some crystalline solids. The electronegativity values defined by PHILLIPS [11] for crystalline solids however do not correlate properly neither with Pauling's electronegativities nor with the effective nuclear charges [1].

In the present paper the problem of electronic structures or the configurations of bonding electrons is overlooked, to gain instead a large overall generalized view of the role played by the effective nuclear charges of the atomic cores in deciding the character of chemical bonds.

The fact of the electrostatic nature of covalent type of chemical bonding arises immediately from the observed linear dependence of the homeopolar bonds character on the electrostatic effective nuclear charges [1]. This problem I intend to treat in another paper, dealing with the hydrogen molecule which supplies the simplest and purest example of the covalent type of bonding.

References

[1] Görlich: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 384.
[2] Pauling, L.: J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 3570.
[3] Hannay, N. B., and C. P. Smyth: J. Amer. Chem. Soc. **68** (1946) 171.
[4] Görlich, E.: An electrostatic explanation of chemical bonding, Wydawnictwa Geologiczne, Warsaw, 1965.
[5] Phillips, C. J.: Rev. Mod. Phys. **42** (1970) 317.
[6] Cohen, M. L., and V. Heine: Solid State Phys. **24** (1970) 37.
[7] Phillips, C. J., and J. A. van Vechten: Phys. Rev. **B2** (1970) 2147.
[8] Harrison, W. A.: Phys. Rev. **B14** (1976) 702.
[9] Chelikovsky, J. R., and M. L. Cohen: Phys. Rev. **B14** (1976) 556.
[10] Cohen, M. L., V. Heine and C. J. Phillips: Sci. Amer. **246** (1982) 82.
[11] Phillips, C. J.: Treatise on Solid State Chemistry. Vol. 1., ed. N. B. Hannay, Plenum Press, N.Y. 1975, p. 27.
[12] Giemza, J., and W. S. Ptak: Phys. Letters **104** (1984) 115.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 968–974

Institute of Materials Science, Academy of Mining and Metallurgy, Kraków (Poland)

The Effective Nuclear Charges and the Character of Homeopolar Bonds

By E. Görlich[1]

With 3 Figures and 3 Tables (Received 15th January 1988)

Abstract

The scale of effective nuclear charges of atomic cores with group valencies ($z_{\text{eff}_v} = \sqrt{I_v}$) orders chemical elements according to the specific character of their homeopolar bonds.

On the ground of observed regularities a "periodicity rule", concerning qualitative changes of bond character in the elements is propoesd, with a period of 0.70 e on this scale. Position of hydrogen on the scale and special role of H—H bond is discussed.

There is one basic factor deciding the degree of bond localization in homoatomic compounds and that is the attraction of valency electrons by effective nuclear charges of positive atomic cores with group valencies (z_{eff_v}) [1].

As a consequence of this dependence systematic changes in the character of homeopolar bonds proceed with an increase of the effective nuclear charges (Fig. 1.). The dimensions of atomic cores forming such bonds constitute a second factor influencing the degree of bond localization. This influence is of minor importance with only few exceptions, among which are hydrogen molecule and elemental boron.

In a hydrogen molecule the chemical bond joins two protons with dimensions negligible in comparison with other atomic cores. The effective nuclear charge $z_{\text{eff}_{H^+}}$ of hydrogen "cores" is 1,000 e and it is equal to the atomic number of hydrogen ($Z = 1$). However the degree of localization of bonding pair of electrons in H—H bond is very much higher than it follows from $z_{\text{eff}_{H^+}}$ value. For the purpose of expressing rightly the attraction ability of protons towards the bonding electron pair in H_2 molecule, a substitute quantity is being introduced in this paper. This quantity, an empirical one, represents the joint influence of effective nuclear charges and at the same time of the small dimensions of protons on the degree of bond localization in H_2 molecule.

The formal effective charge $z_{\text{eff}_{H^+}} = 1$ places the hydrogen molecule among metals, in an obvious disagreement with properties of H_2 molecule and with the H—H bond character. A much less drastic deviation from the bond character predicted by effective nuclear charge of B^{3+} core ($r_{B^{3+}} = 0{,}27$Å), exhibits elemental boron as $z_{\text{eff}_{B^{3+}}} = 1.67e$ locates boron amidst metals (Fig. 1.), whereas it is metalloid with low coordination number (3) of its atoms. Empirical substitute $z'_{\text{eff}_{B^{3+}}}$ value is about 1,8 e. Other elements behave orderly in respect to their effective nuclear charges z_{eff_v}.

[1] Prof. Dr. Edward Görlich, Institute of Materials Science, Academy of Mining and Metallurgy, al. Mickiewicza 30, 30–59 Kraków, Poland.

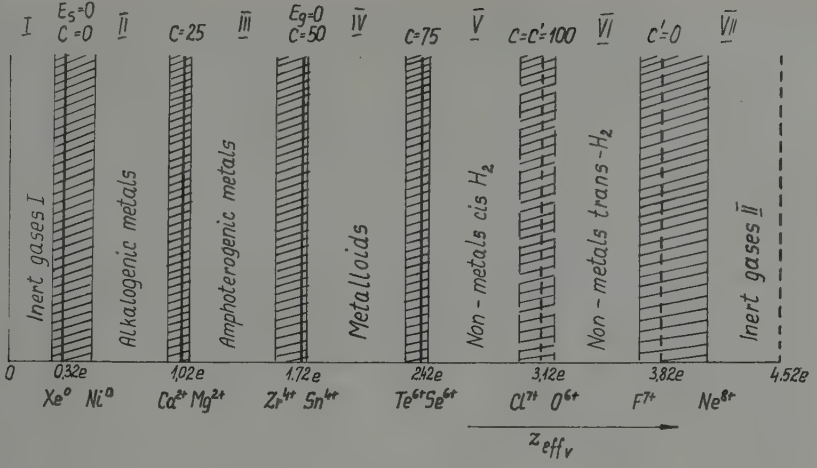


Fig. 1. The periodicity rule: period 0.70*e*
E_s—sublimation energy, E_g—energy gap
Separation distance on the z_{eff_v} scale between adjacent elements with clearly different character of bonding is shown

On the plot (Fig. 1.) it is suggested that with growing values of effective nuclear charges there appears a regular periodicity of qualitative changes in bond character of homoatomic compounds with a period of 0.70 e. This suggestion is based on purely phenomenological grounds and at present there is no ready theoretical explanation for such periodicity, which is valid only for normal conditions of temperature and pressure. The transition points on z_{eff_v}-scale between different types of homeopolar bonding can be determined in various ways.

The first of these dividing points must lie between the inert gas xenon ($z_{eff_{Xe^0}} = 0.26$ e) and the metallic cesium ($z_{eff_{Cs^+}} = 0.535$ e). The reciprocal attraction of valency electrons by the two contacting "neutral" xenon atoms is so feeble that no bond can be formed and be stable at normal conditions. At $z_{eff_v} = 0.535$ e, on the other hand, a delocalized metallic type of bonding is possible in cesium metal, as the reciprocal attraction of valency electrons is here strong enough to bind atoms of cesium at normal conditions.

The sublimation energy of alkali metals diminishes linearly with decreasing z_{eff_v} values for these elements. The intersection point of this line with the z_{eff_v} axis corresponds to zero value of sublimation energy, what is equivalent to zero bond energy and zero bond localization. Using the least squares method a value of 0.32 e is obtained for this point. Indeed in the case of neutral atoms of metals such as Pt ($z_{eff_{Pt^0}} = 0.59e$) or Ni ($z_{eff_{Ni^0}} = 0{,}44$ e) delocalized metallic bonds are formed.

The next important critical point lies between metals and metalloids. At this point the energy gap E_g appears between valency and conduction bands. This point can be

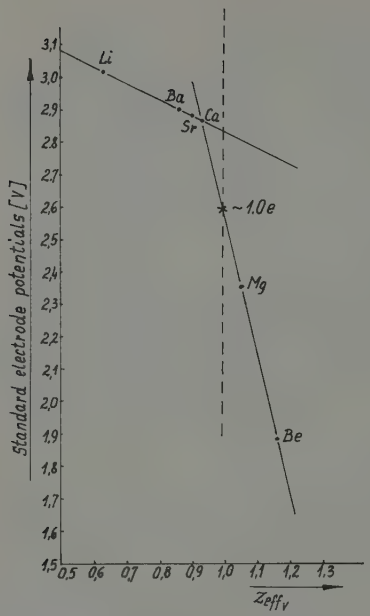


Fig. 2. Standard electrode potentials at 25°C for alkaline earth elements vs z_{eff_v} (values acc. to B. E. Conway-"Electrochemical Data", Amsterdam/Houston/London/New York: Elsevier Publ. Comp. 1952, p. 289)

find from a linear correlation between E_g and z_{eff_v} in a series of A^{IV} elements: C, Si, Ge, Sn. The least squares method locates this point at $z_{eff_v} = 1.72e$ ($E_g = 0$). Grey-tin (Sn^{IV}), $z_{eff_{Sn^{4+}}} = 1.73e$, shows a very narrow energy gap ($E_g = 0.08e$) in agreement with close vicinity to the calculated critical values.

Still one transition point exists between $0.32e$ and $1.72e$ separating metals with alkaline properties from those with amphoteric ones (the alkalogenic from amphoterogenic metals). This point should lie between Ca^{2+} ($z_{eff_v} = 0.934e$) and Mg^{2+} ($z_{eff_v} = 1.051e$), calcium hydroxide being soluble in water and magnesium hydroxide insoluble.

From the plot: standard electrode potentials vs z_{eff_v} for a series of alkali and alkali-earth metals (Fig. 2) it follows that this dividing point is located at about $1.0e$. This value lies midway between $0.32e$ and $1.72e$, suggesting a possibility of existence of a repeat period of $0.70e$, the exact halfdistance lying on this scale at $1.02e$. So if we accept the distance $0.70e$ as a yardstick of periodicity, the next critical point along the z_{eff_v} axis would lie at $2.42e$.

Indeed this value is placed between tellurium ($z_{eff_{Te^{6+}}} = 2.30e$) and selenium ($z_{eff_{Se^{6+}}} = 2.46e$) or, further on, sulfur ($z_{eff_{S^{6+}}} = 2.545e$) thus between metalloids and non-

metals, with selenium very near the boundary. Selenium, with its two allotropes, red non-metallic Se_8 and stable black metalloidic Se_∞, provides another argument in support of the periodicity assumption.

Somewhere up the scale should lie a critical point between the inert gas neon ($z_{eff_{Ne^{8+}}} = 4.18e$), which is not forming chemical bonds at normal conditions, and the diatomic molecular fluorine ($z_{eff_{F^{7+}}} = 3.690e$) and further down the scale—oxygen, also forming diatomic molecules ($z_{eff_{O^{6+}}} = 3.187e$). Both molecules have covalent bonds. In comparison with diatomic molecules of other halogens, the fluorine molecule shows anomalously low dissociation energy (that is bond energy), signalling the nearness of a point of non-bonding. If the periodicity rule holds, this point should lie at $3.82e$. Such position at least does not contradict the above presented facts. What is more, if the yardstick 0.70 is correct, it can be expected that there should exist a singularity at the point $3.12e$. Around this point are placed such non-metals, forming diatomic molecules, as O_2 and Cl_2 (the respective z_{eff_v} values are: $3.187e$ and $2.899e$). At higher z_{eff_v} values a weakening of the bonds is strongly indicated in F_2 molecule. The same is true if we are looking down the scale from about the position of the double bonded O_2 molecule. Single bonded molecules Cl_2, Br_2, I_2, (N_2 is triple bonded), show much lower dissociation energies than the O_2 molecule. In the proximity of the hypothetical critical point at $3.12e$ a peak value of bond dissociation energy in diatomic, single bonded molecule might be expected.

Once more the undeniable influence of the small dimensions of the atomic cores on the degree of bonds localization is apparent in the case of diatomic molecules of the elements N, O and I, Br, Cl. The order of the values of effective nuclear charges of these elements is as follows: $2.58e$ (I^{7+}), $2.68e$ (N^{5+}), $2.753e$ (Br^{7+}), $2.899e$ (Cl^{7+}) and $3.187e$ (O^{6+}), that of the bond energies is different: I_2 - 36.06, Br_2 - 46.08, Cl_2 - 57.97, O_2 (double bond)—118.86 and N_2 (triple bond)—226.8 kcal/mole. The marked departure of the bond energies of the N_2 and O_2 molecules from those which can be expected according to the values of the effective nuclear charges stresses the fact, that the bonds characteristics are strongly dependent on the sizes of the atomic cores only when these are exceptionally small in comparison with those of the neighbouring cores on the effective nuclear charges scale.

A high bond energy is connected with strong localization of the bonding electrons in the middle or "saddle" point of a symmetrical homeopolar bond. Among the diatomic molecules with single bonds, the bond localization and the bond dissociation energies are the highest in H_2 molecule, so it seams reasonable to assume that the substitute effective charge of this molecule coincides with the hypothetical critical point at $3.12e$, on an emprical evidence. Above this value repulsion forces between the highly charged cores outweigh attraction forces between valency electrons and these cores.

The precision of placing these ciritical points is not very high, as the respective data differ somewhat according to different sources. Nevertheless their location are convincing enough. It may well be that the "starting" point for bond formation lies at $0.35e$ and so at a halfperiod position from $z_{eff_v} = 0$.

The ending of the z_{eff_v} scale presents some problem. If, as at the beginning of this scale, it ends symmetrically also with a halfperiod, then the end point would be at 4.14*e*, thus very close to, but not exactly coinciding with the effective nuclear charge of the neon's Ne^{8+} core (at 4.18*e*). It is not quite impossible that those two values really fall together within limits of the precision of the scale. If however they do not coincide, then the end point must lie at the full period value 4.52*e*, and even if the above values do coincide, it may lie at this point. If so, one can only surmise that above this value the electronic orbitals become unstable and the electrons of the electronic shells would be "sucked in" by the nucleus of such hypothetical atomic core (a collapse with resulting nuclear reaction at $I_v = 277.75$ eV).

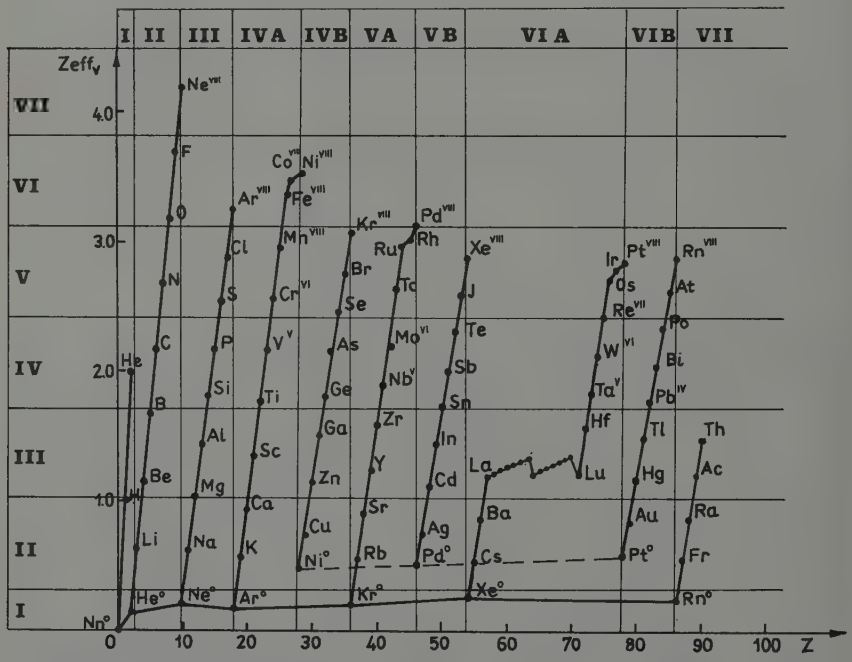


Fig. 3. The $z - z_{\mathrm{eff}_v}$ plot showing the double periodicity. One is along the Z axis and concerns the isolated atoms of chemical elements, the other one, along the z_{eff_v} axis, concerns the bonds character between identical atoms of the respective element

As covalency means a sharing of bonding electrons, so this sharing in the F_2 molecule is only partial, as the bonding electrons are here more strongly attracted by one of the two cores forming this bond than by the other one. The covalency of F—F bonds in F_2 molecule is thus lesser than that of the H—H bond in H_2 molecule, same as the respective degree of bond localization. It follows that covalency is a quantity changing from bond to bond in a degree which can be expressed quantitatively. Covalency as

well as localization of homeopolar bonds can be expressed in percent of that of H—H bond in H_2 molecule, regarded as 100% covalent and 100% localized.

The formula for cores with effective charges lower than 3.12*e* is:

$$C = \frac{z_{\mathrm{eff}_v} - 0.32}{3.12 - 0.32} \times 100\% = \frac{z_{\mathrm{eff}_v} - 0{,}32}{2.80} \times 100\%,$$

where C is percent covalency.

For cores with z_{eff_v} values higher than 3.12*e* applies the formula:

$$C' = \frac{3.82 - z_{\mathrm{eff}_v}}{3.82 - 3.12} \times 100\% = \frac{3.82 - z_{\mathrm{eff}_v}}{0.70} \times 100\%.$$

Covalency of the F—F bond in F_2 molecule is very low: $C' = 18.57\%$ whereas the C' value for O_2 molecule is high: 90.43%.

Of course the origin of covalency scale ($C = 0$) lies at $z_{\mathrm{eff}_v} = 0.32e$. The transition (or critical) point between metals and metalloids at 1.72*e* corresponds to $C = 50\%$, and so on (Fig. 1., Table 1.). The assumption that the degree of bond localization in chemical elements is linearly related to the z_{eff_v}-scale is thus substantiated by the fact that the critical points obey a periodicity rule.

This classification applies to elements of the *s*, *p* subgroups of the periodic system at normal conditions of temperature and pressure.

The d-electron elements in the natural state may use only some part of their valency electrons for bonding, forming atomic cores with low valency and acquiring metallic properties instead of nonmetallic or metalloidic.

According to z_{eff_v} values 54.5% of the elements belong to metals, 30.1% to non-metals and 15.5% to metalloids. In natural state still 7 of the metalloids show a metallic structure, bringing the total share of metals to 60.9%, that of metalloids dropping to only 9.1%.

Table 1. Classification of elements according to periodicity rule

Number	Class	$z_{\mathrm{eff}_V} = \sqrt{I'_V}$	C (C') %	CN
I.	Inert gases-first kind			0
	("neutral" atoms, $v = 0$)	0–0.32	0	
II.	Alkalogenic metals	0.32–1.02	0–25	12
III.	Amphoterogenic metals	1.02–1.72	25–50	12
IV.	Metalloids (semimetals			2–4
	and semiconductors)	1.72–2.42	50–75	
V.	Non-metals, cis-H_2	2.42–3.12	75–100	1
VI.	Non-metals, trans-H_2	3.12–3.82	100–0	1
VIII.	Inert-gases-second kind			0
	(atomic cores, $v = 8$)	3.82–4.52	0	

CN = coordination number

Table 2. Classification of chemical elements according to z_{eff_ν} (Fig. 3)

Class	Description	Elements
I.	Inert gases-first kind	He^0 Ne^0 Ar^0 Kr^0 Xe^0 Rn^0 (Nn^0)
II.	Alkalogenic metals	Li Na K Rb Cs Fr Cu Ag Au Ra Ba Sr Ca (Ni^0 Pd^0 Pt^0)
III.	Amphoterogenic metals	Be Mg Al Sc Ga Y In La– Lu Tl Hf Zr Th Zn Hg Cd Ac (B)
IV.	Metalloids	C P Si V Ti As Ge Mo Nb Te Sb Sn W Ta Po Bi Pb (B)
V.	Non-metals cis	N Cl S Mn Cr Se Br Tc Xe I Os Re At (Ru Rh Kr Ir Pt Rn) (H)
VI.	Non-metals trans	O F (Fe Co Ni Pd) (H)
VII.	Inert gases-second kind	Ne (He)[a]

[a] May be that the empirical value for z_{eff_ν} of He^{2+} (or the α particle) is just $4.52e$, ending the scale, as neutronium Nn^0 is its origin.

Table 3. Frequency distribution of elements

Class	Number of elements	% of total
I.	6	5.5
II.	16	14.5
III.	44	40.0
IV.	17	15.5
V.	19	17.3
VI.	7	6.4
VII.	1	0.9
Total	110	100.1

The periodic, or cyclic, morphotropic changes in the character of the chemical elements with the value of period about $0.7e$, find a reflection in the periodic trigonometric functions: $\sin 45° = \cos 45° = 0.707$. Also $\frac{\pi - 0{,}32}{4} = 0.705$. It may be a coincidence or not that the z_{eff} value for half the Rydberg unit of ionisation potential $\left(\sqrt{0.5R'_H} = \sqrt{0.5}\right)$ is equal to 0.707. Anyway there must exist some explanation, at present hidden, for such a value of this period.

References

[1] GÖRLICH, E.: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 384.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 975–981

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava (ČSSR) und Institut für Chemie der Universität Wrocław (Polen)

Untersuchung der Kupfer(II)-Tricyanmethanid- und Dicyanamid-Komplexe 4-Picolins mittels ESR-Spektroskopie und magnetischen Suszeptibilitätsmessungen

Von **J. Kohout**[1], **J. Mroziński**[2] und **M. Hvastijová**[1]

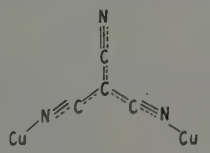
Mit 3 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 11. Juli 1988)

Abstract

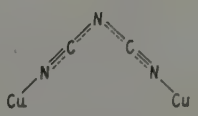
The low temperature ESR spectra and the magnetic susceptibilities up to 4.2 K were measured for $CuX_2(4\text{-picoline})_2$, where $X = C(CN)_3$, $N(CN)_2$. The ESR spectrum of tricyanmethanide complex is orthorhombic, while that of dicyanamide complex is pseudoisotropic; both spectra exhibit at half field a weak signal which would be connected with the $\Delta M_S = 2$ tripled state transitions. As the temperature variations of magnetic susceptibilities showed in both compounds a weak exchange interaction operates between the Cu(II) atoms. In tricyanmethanide complex antiferromagnetic and ferromagnetic interactions superpose resulting in net antiferromagnetism ($J \approx -0.1\ cm^{-1}$). Dicyanamide complex shows ferromagnetic coupling ($J \approx +1.5\ cm^{-1}$) which, however, at lowest temperatures is replaced by expressive antiferromagnetic one. All these magnetic features are given by presence of the $C(CN)_3$ or $N(NC)_2$ bridges connecting the Cu(II) atoms into polymeric, magnetic condensed systems.

Einleitung

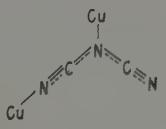
Kürzlich veröffentlichte KÖHLER et al. [1] die Darstellung und strukturelle Charakteristik einer Reihe von neuen Pseudohalogenid-Komplexen des Typs CuX_2L_2 mit $X = C(CN)_3$, $N(CN)_2$, L = Ligand der Pyridingruppe oder Chinolin). Auf Grund der Infrarot- und Elektronenspektren wurden diesen Komplexen gestreckte pseudooktaedrische Strukturen zugeschrieben, in welchen die X-Gruppen in Brückenfunktion zwischen den Cu(II)-Atomen auftreten. Während die Tricyanmethanid-Liganden ausschließlich mittels Cyanstickstoff Brücken formen (**I**), wird die Brückenbindung der Dicyanamid-Liganden geführt entweder mit den Cyanostickstoffatome (**II**) oder mit den Cyano- und Amidstickstoff (**III**) [2] eingegangen.



(I)



(II)



(III)

[1] Doz. Dr. J. KOHOUT und Doz. Dr. M. HVASTIJOVÁ, Lehrstuhl für anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule, Radlinskeho 9, 81237 (Bratislava (ČSSR).

[2] Prof. Dr. habil. J. MROZIŃSKI, Institut für Chemie der Universität Wrocław, Joliot-Curie-Straße 14, 50383 Wrocław (Polen).

Man kann annehmen [3], daß durch die Brückenverknüpfung eine Austauschkopplung zwischen den Cu(II)-Atomen, die die magnetischen Eigenschaften der zugehörigen Verbindung beeinflußt, vermittelt werden könnte. Deshalb wählten wir die Komplexe $Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$ (Pic = Picolin) mit angenommener Brückenverknüpfung des Typs (**II**) und $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$ und untersuchten ihre ESR-Spektren und magnetischen Suszeptibilitäten bei verschiedenen Temperaturen.

Experimentelles

Die Proben von beiden Verbindungen wurden laut den in [1] beschriebenen Verfahren gewonnen. Die Analysenergebnisse (C, H, N, Cu) waren befriedigend.

Die magnetischen Suszeptibilitäten waren nach der Faradayschen Methode mit einer Cahn RG-HV Elektrowaage gemessen. Verwendet wurde eine Induktion von 625 mT; weitere Angaben sind in [4] enthalten. Die Messungen wurden bei mehr als 60 verschiedenen Temperaturen durchgeführt; Tab. 1 enthält eine Auswahl repräsentativer magnetischer Daten.

Die ESR-Spektren wurden mit dem JEOL-JES-ME X-Band-Spektrometer aufgenommen, wobei ein Kernmagnetometer (MJ 110R) und Mikrowellen-Frequenzmeter (JES-SH-30X), wie auch die üblichen ESR-Standards verwendet wurden.

Tabelle 1. Magnetische Daten für beide Verbindungen[a]

T	$Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$		$Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$	
[K]	$\chi_M^{korr} \cdot 10^5$ [cm^3 mol^{-1}]	μ_{eff}/μ_B	$\chi_M^{korr} \cdot 10^5$ [cm^3 mol^{-1}]	μ_{eff}/μ_B
295	155	1,91	139	1,81
250	179	1,89	164	1,81
200	224	1,89	204	1,81
140	310	1,86	296	1,82
80	541	1,86	525	1,83
35	1210	1,84	1250	1,87
20	2100	1,83	2300	1,92
16	2590	1,82	2950	1,94
10	4160	1,82	5250	2,05
7	5850	1,81	8040	2,12
6	6820	1,81	8500	2,02
5	8300	1,82	9070	1,91
4	10100	1,82	9630	1,80

[a] Die effektiven magnetischen Momente, μ_{eff}, sind in Bohrschen Magnetonen, μ_B, gegeben; $1\mu_B = 9{,}274 \cdot 10^{-24}$ JT^{-1}

Ergebnisse

Die ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum von $Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$ weist bei 163 K, analog wie bei Zimmertemperatur [1], eine einfache, mäßig asymmetrische Linie bei etwa 310 mT auf (Abb. 1a). Ihre Breite, gemessen mittels des Wertes $\Delta B_{pp} = B_{min} - B_{max}$, beträgt

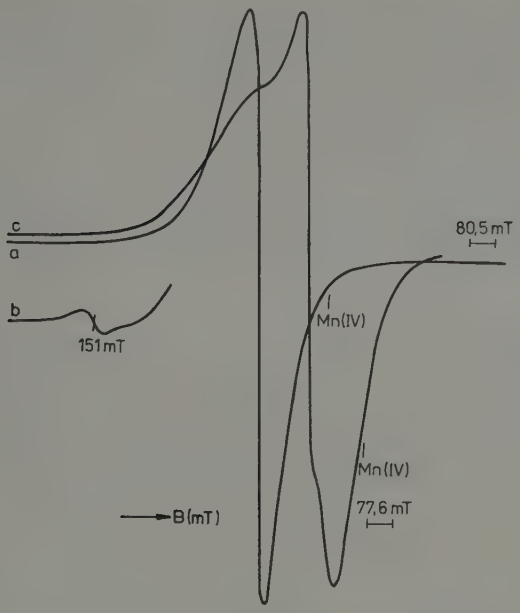


Abb. 1. ESR-Niedertemperaturspektrum von $Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$ (a, b) und $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$ (c); Mn(IV) bedeutet die vierte Standardlinie von Mn^{2+}

$\Delta B_{pp} = 12{,}5$ mT. Der aus dieser Linie bestimmte Durchschnittswert des g-Faktors, $g_0 = 2{,}175$, unterscheidet sich nur wenig vom g_0-Wert bei Zimmertemperatur.

Bei beträchtlicher Steigerung der Verstärkung (Intensitätsgewinn 5×10) im „Halbfeld" (151 mT) erscheint im Spektrum bei 193 K ein schwaches Signal (Abb. 1b), das dem $\Delta M_S = 2$-Übergang im Triplettzustand entspricht und folglich bezeichnend ist für die austauschgekoppelten Cu(II)-Atome [5]. Der erwähnte Übergang ist verboten und kann nur zur Geltung kommen, wenn $h\nu > D$ ($h\nu$ – Mikrowellenquantum, D – Nullfeldaufspaltungsparameter).

Das ESR-Spektrum von $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$ ist bei Zimmertemperatur pseudoisotrop und ergibt im Wendepunkt $g_0 = 2{,}10$ [1]. Bei 173 K weist aber das Spektrum einen orthorhombischen Charakter auf (Abb. 1c) und für die einzelnen Komponenten des g-Tensors resultieren die Werte $g_1 = 2{,}034$; $g_2 = 2{,}103$; $g_3 = 2{,}224$. Der durchschnittliche g-Wert, berechnet als $g_0 = [1/3(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)]^{1/2}$, beträgt 2,122 und diente als Konstante beim „fitting"-Prozeß der Suszeptibilitätsdaten. Der Wert des G-Parameters, gegeben durch den Quotienten $(g_3 - 2)/(\bar{g}_\perp - 2)$, wobei $\bar{g}_\perp = (g_1 + g_2)/2$, beträgt 3,27; dieser Wert deutet eine schwache Beeinflussung der g-Werte durch Austauschwechselwirkung an [6]. Nichtsdestoweniger ist der niedrigste g-Wert (2,034) im guten Einklang mit dem $d_{x^2-y^2}$-Grundzustand des auf die Art eines gestreckten Oktaeders koordinierten Cu(II)-Atoms [7].

Unter denselben Bedingungen wie im vorigen Fall, erscheint im Spektrum von $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$ ein sehr schwaches Signal, das ähnlich mit dem $\Delta M_S = 2$-Übergang, entstanden als Folge einer Austauschkopplung, zusammenhängen könnte.

Die magnetischen Suszeptibilitäten

Die magnetischen Suszeptibilitäten beider untersuchten Verbindungen folgen im ganzen Temperaturbereich dem Curie-Weissschen Gesetz, $\chi_M^{korr} = C/(T - \theta)$ (Abb. 2 und 3). Die Methode der kleinsten Quadrate mit einem Verläßlichkeitsintervall von

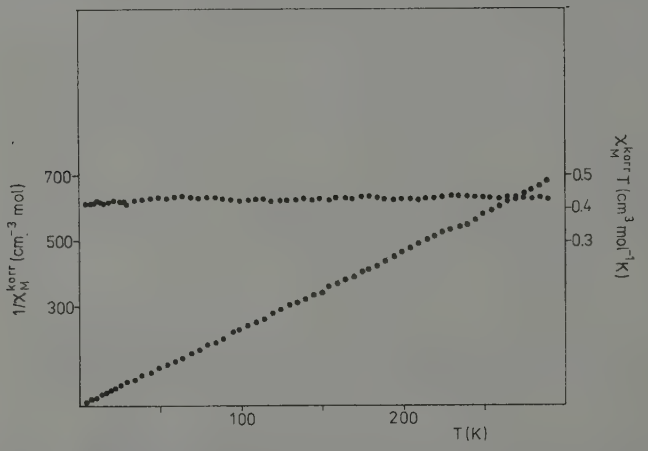


Abb. 2. Abhängigkeit der Werte $1/\chi_M^{korr}$ und $\chi_M^{korr}\,T$ von der Temperatur für $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$

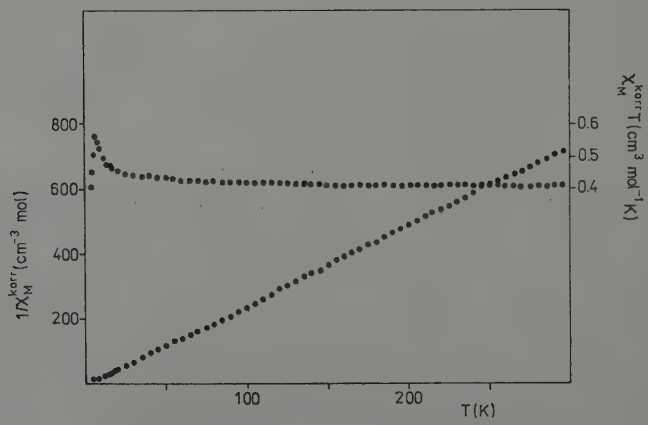


Abb. 3. Abhängigkeit der Werte $1/\chi_M^{korr}$ und $\chi_M^{korr}\,T$ von der Temperatur für $Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$

Tabelle 2. Die Werte der Curieschen und Weissschen Konstanten für beide Verbindungen[a]

Temperatur-bereich	$Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$		$Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$	
	C	θ	C	θ
[K]	[$cm^3\ mol^{-1}\ K$]	[K]	[$cm^3\ mol^{-1}\ K$]	[K]
4–295	0,453 (2)	−2,5 (8)	0,406 (1)	2,2 (4)
50–295	0,460 (4)	−5,7 (13)	0,405 (1)	2,6 (6)

[a] Die Standardabweichungen auf den letzten Dezimalstellen sind in Klammern gegeben

95% ergab die Werte der Curieschen und Weissschen Konstanten, C und θ (Tab. 2). Diese Werte wurden auch für den höheren Temperaturbereich von 50 K an berechnet, in welchem schon alle Abweichungen vom Curie-Weissschen Gesetz, die sich bei niedrigen Temperaturen zeigen können, ausgeschlossen werden dürfen.

Der Komplex $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$ weist einen negativen Wert der θ-Konstante aus, der gemeinsam mit dem Sinken des magnetischen Momentes bei einer Temperatursenkung auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Cu(II)-Zentren in der Kristallstruktur hinweist.

Der für den ganzen Temperaturbereich bestimmte θ-Wert beträgt weniger als die Hälfte des θ-Wertes, der bei Ausschluß der Suszeptibilitätsdaten unter 50 K berechnet wurde. Außerdem ist das Sinken der μ_{eff}-Werte bei sehr niedrigen Temperaturen (unter etwa 20 K) praktisch zum Stillstand gekommen ($\mu_{eff} = 1{,}82 \pm 0{,}01\mu_B$). Diese Tatsachen deuten an, daß die Austauschkopplung zwischen den Cu(II)-Atomen nicht nur antiferromagnetischen, sondern auch ferromagnetischen Charakter aufweist; bei sehr niedrigen Temperaturen erreicht der ferromagnetische Austausch dieselbe Größenordnung wie der antiferromagnetische, dessen Wirkung er nach außen hin beträchtlich unterdrückt.

Unter der Voraussetzung, daß sich in der Kristallstruktur polymere, magnetisch kondensierte Systeme $\cdots$—Cu—NCC(CN)CN—Cu $\cdots$ befinden, wurden die χ_M^{korr}-Angaben „fitting" Prozeduren nach den drei Austauschwechselwirkungsmodellen unterworfen: dem Isingschen Modell der isolierten regulären Ketten [8], dem Heisenbergschen Modell [9] und dem eindimensionalen Nullfeld Heisenbergschen Modell [10]; die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 3 gegeben. Mit Rücksicht auf die ERR-Werte, beschreiben alle Modelle ungefähr gleich richtig das magnetische Verhalten und bieten auch annähernd die gleichen Werte für den Austauschparameter, $|J|$, und zwar knapp unter 0,1 cm^{-1} mit negativem Zeichen.

Die Verbindung $Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$ zeigt recht verschiedene magnetische Eigenschaften. Die θ-Konstanten weisen positive Werte auf und unterscheiden sich für beide Temperaturbereiche nur wenig (in Grenzen der Standardabweichungen). Die magnetischen Momente bleiben bis zu $\approx$150 K mit der Temperatur praktisch unverändert ($1{,}81\mu_B$ bei 28 Temperaturpunkten); mit Herabsetzung der Temperatur erhöhen sich die μ_{eff}-Werte immer ausgeprägter bis zu $2{,}17\mu_B$ bei 7 K, und sinken heftig von diesem Wert bis zu $1{,}80\mu_B$ bei 4.2 K. Die Kurve der $\chi_M^{korr}\,T$-Produkte in Abhängigkeit von T

Tabelle 3. Austauschparameter für beide Verbindungen[a]

Modell	$Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$		$Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$	
	J [cm^{-1}]	ERR · 10^5	J [cm^{-1}]	ERR · 10^5
Isolierte reguläre Isingsche Kette	−0,08	1,992	+1,4	0,397
Heisenbergsche Modell	−0,07	1,981	+1,6	0,656
Eindimensionales Nullfeld Heisenbergsches Modell	−0,07	1,985	+1,4	0,404

[a] ERR ist durch die Gleichung $\mathrm{ERR} = \sum_{i=1}^{n} [\chi_M(\mathrm{ber})_i - \chi_M(\mathrm{expt})_i]^2$ ausgedrückt (ber = berechnet, expt = experimentell)

(Abb. 3) unter ≈20 K steigt steil zum Maximum, um nach dessen Erreichung heftig zu sinken. Diese Ergebnisse deuten auf die Anwesenheit einer ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Cu(II)-Atomen hin, die jedoch bei sehr niedrigen Temperaturen durch die stärkere antiferromagnetische Wechselwirkung übertroffen wird. Während die erste Wechselwirkung in polymeren Gebilden zur Geltung kommt, offensichtlich in Ketten ··· —Cu—NCNCN—Cu— ···, die in allgemeinen für die $M\{N(CN)_2\}_2L_2$-Komplexe (M = 3d-Übergangsmetall, L = Ligand des Pyridintyps) [2, 11] vorausgesetzt werden, findet die zweite wahrscheinlich zwischen diesen Ketten statt und bestimmt bei niedrigsten Temperaturen den Magnetismus des Stoffes.

Die χ_M^{korr}-Werte für $Cu\{N(CN)_2\}_2(4\text{-Pic})_2$ im Temperaturbereich von 7–295 K (von der Temperatur des $\chi_M^{\mathrm{korr}}T$ vs. T Funktion Maximums bis Zimmertemperatur) wurden denselben Modellen, wie bei $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$, angepaßt. Wie aus den Ergebnissen der Tab. 3 ersichtlich, sind alle drei Modelle wieder ganz befriedigend; das Austauschintegral (J) bewegt sich um 1,5 cm^{-1} (mit positivem Zeichen) und die ERR-Werte stellen ungefähr nur ein Viertel aus den ERR-Werten von $Cu\{C(CN)_3\}_2(4\text{-Pic})_2$ vor.

Diskussion

Es ist sehr schwierig, einen ausführlicheren Mechanismus der Superaustauschwechselwirkung für beide Komplexe vorzuschlagen. Der resultierende Austauscheffekt ist durch die Summe von einem antiferromagnetischen und einem ferromagnetischen Beitrag gegeben, bedingt durch den Charakter der ein ungepaartes Elektron enthaltenden Cu(II)-Atomorbitale und der einen Austauschprozeß in polymeren Ketten vermittelnden Pseudohalogenid-Molekülorbitale [12]. Während der σ-Orbitalmechanismus mit der Teilnahme von orthogonalen MO eine ferromagnetische Kopplung vermittelt, propagiert der π-Orbitalmechanismus, der delokalisierte Pseudohalogenid-Orbitale ausnutzt, eine antiferromagnetische Kopplung. Darüber hinaus kann eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den vorhandenen Ketten stattfinden, deren Maß von der gegenseitigen Position und Entfernung dieser Ketten abhängt.

In den bisher magnetochemisch untersuchten Cu(II)-Dicyanamid- und Tricyanmethanid-Komplexen, $Cu\{N(CN)_2\}_2(Pz)_2$, $Cu\{N(CN)_2\}_2(Tmpz)_2$ und $Cu\{C(CN)_3\}_2 \cdot (Tmpz)_2$ (Pz = Pyrazol, Tmpz = 3,4,5-Trimethylpyrazol) [3, 13], wurde durchweg

ein schwacher ferro- und antiferromagnetischer Austausch bestätigt, deren gegenseitiges Verhältnis für die einzelnen Systeme, wie sich zeigte, eine Funktion der Temperatur ist. Eine ausführlichere Besprechung würde nur die Kenntnis der MO der anwesenden Pseudohalogenid-Anionen und Einkristall-Röntgenstrukturangaben ermöglichen. Die Röntgenstrukturanalyse konnte bisher nicht ausgeführt werden, da die betreffenden Verbindungen eine schlechte Kristallisationsfähigkeit ausweisen. In letzter Zeit gelang es, Einkristalle von Cu(II)-Tricyanmethanid-Komplexen des Pyrazols darzustellen, die auch Temperatur-anomale magnetische Eigenschaften aufweisen [14]; ihre Röntgenstrukturanalyse wurde in Angriff genommen [15].

Schrifttum

[1] HVASTIJOVÁ, M., J. KOHOUT, H. WUSTERHAUSEN und H. KÖHLER: Z. anorg. allg. Chemie **510** (1984) 37.

[2] Chemistry of Pseudohalides, Eds.: A. M. GOLUB, K. KÖHLER, V. V. SKOPENKO, Amsterdam: Elsevier 1987.

[3] MROZIŃSKI, J., J. KOHOUT und M. HVASTIJOVÁ: Polyhedron **8** [1989) 157.

[4] KOHOUT, J., J. MROZIŃSKI and M. HVASTIJOVÁ: Polyhedron **4** (1985) 1975.

[5] VILLA, J. F., und W. E. HATFIELD: J. Chem. Phys. **55** (1971) 4758; JETER, D. Y., und W. E. HATFIELD: Inorg. Chim. Acta **6** (1972) 523.

[6] BEW, M. J., B. J. HATHAWAY und R. J. FEREDAY: J. Chem. Soc. Dalton (1972) 1229.

[7] HATHAWAY, B. J., und D. E. BILLING: Coord. Chem. Rev. **5** (1970) 143.

[8] STOUT, J. W., und R. C. CHISHOLM: J. Chem. Phys. **36** (1962) 979; GERSTEIN, B. C., F. D. GEHRING und R. D. WILLET: J. Appl. Phys. **43** (1972) 1932.

[9] BAKER Jun., G. A., G. S. RUSHBROOKE und H. E. GILBERT: Phys. Rev. A **135** (1964) 1272.

[10] FISHER, M. E.: Amer. J. Phys. **32** (1964) 343; WAGNER, G. R., und S. A. FRIEDBERG: Phys. Lett. **9** (1964) 11; SMITH, T., und S. A. FRIEDBERG: Phys. Rev. **176** (1968) 660; ELEARNEY, J. N., D. B. LOSEE, S. MERCHANT und R. L. CARLIN: Phys. Rev. B **7** (1973) 3314.

[11] KÖHLER, H.: Z. anorg. allg. Chem. **331** (1964) 237.

[12] HENDRICKSON, D. N. in: Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, ed. by R. D. WILLET, D. GATTESCHI and O. KAHN, Dordrecht: D. Reidel Publishing Company 1985 und dort zitierte Literatur.

[13] MROZIŃSKI, J., J. KOHOUT, M. HVASTIJOVÁ und H. KÖHLER: Transition Met. Chem. **11** (1986) 481.

[14] HVASTIJOVÁ, M., J. KOHOUT, J. MROZIŃSKI und H. KÖHLER: In Vorbereitung.

[15] KOŠÍŠEK, J., und M. HVASTIJOVÁ: In Vorbereitung.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 982–988

Division of Physical Chemistry, The University of Trondheim, Trondheim (Norway)

Benzenoid Chains with Maximum Number of Kekulé Structures

By **J. Brunvoll**[1], **I. Gutman**[1,2] and **S. J. Cyvin**[1]

With 3 Figures and 1 Table (Received 18th February 1988)

Abstract

The unbranched catacondensed benzenoid hydrocarbons which for a given number of hexagons and a given number of kinks have the greatest number of Kekulé structures are determined.

Introduction

The unbranched catacondensed benzenoid hydrocarbons (benzenoid chains) form, from a topological point of view, the simplest class of benzoid systems. Their properties have been extensively studied [1–20]. The present paper is concerned with the number of Kekulé structures of these conjugated molecules. As usual, the number of Kekulé structures will be denoted by K.

It is known that the thermodynamic stability of benzenoid system increases with K [21–24] and that the value of K strongly influences a number of other physicochemical properties (for details and further references see [25]). Therefore it is a question of importance which benzenoid molecules have the greatest possible number of Kekulé structures. In the present paper we solve this problem for benzenoid chains.

The problem of the enumeration of Kekulé structures in benzenoid chains has been completely solved many years ago [26]. By means of a recursive algorithm, discovered by Gordon and Davison [26], the K-numbers of arbitrary benzenoid chains can be easily determined. Since our work is based on the method of Gordon and Davison, we shall outline its basic features.

The Gordon–Davison Algorithm

The number of hexagons in the benzenoid chain considered is denoted by h. Two among the hexagons are terminal, the others are either of the type L or of the Type A (see Fig. 1). At each A-hexagon the direction of the benzenoid chain is altered by $\pm 60°$,

Fig. 1

[1] Jon Brunvoll, Ivan Gutman and Sven J. Cyvin, Division of Physical Chemistry, The University of Trondheim, N-7034 Trondheim – NTH, Norway.

[2] Permanent address: Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O.Box 60, YU-34000 Kragujevac, Yugoslavia.

which is called a kink [26]. Therefore the number of kinks is equal to the number of hexagons of type A.

Starting from a terminal hexagon (say, the left one) a number K_i is calculated for each hexagon of the benzenoid chain, such that K_h is the required Kekulé structure count. The initial values are $K_1 = 2$ and $K_2 = 3$. If the i-th hexagon is of type L, then

$$K_{i+1} = 2K_i - K_{i-1} \tag{1}$$

whereas if the i-th hexagon is of type A, then

$$K_{i+1} = K_i + K_{i-1}. \tag{2}$$

Thus K_h is obtained recursively by applying eqs. (1) and (2) successively for $i = 1, 2, \ldots, h - 1$.

In Fig. 2 we calculate the K value of diphenanthro[3,2-c; 3′,2′-l]chrysene (I), the largest hitherto known benzenoid chain [27].

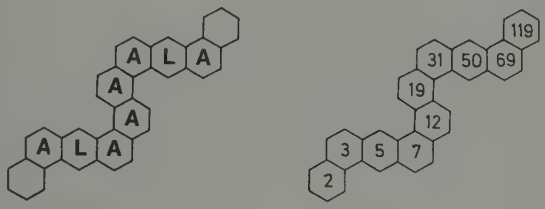


Fig. 2

The Kekulé structure count is fully determined by the sequence of symbols L and A, associated with the non-terminal hexagons. It is convenient to label also the terminal hexagons by L, and then a so-called [4, 25] LA-sequence can be associated with each benzenoid chain. For example, the LA-sequence of I is $LALAAAALAL$ or in shorthand notation $LALA^4LAL$. An LA-sequence consists of h symbols L and A; it begins and ends with L and it contains the complete information needed for the calculation of the K value.

One should, however, observe that the LA-sequence does not characterize a benzenoid chain up to isomorphism. A variety of different benzenoid chains have the same LA-sequence (and therefore also the same Kekulé structure count). Benzenoid chains having

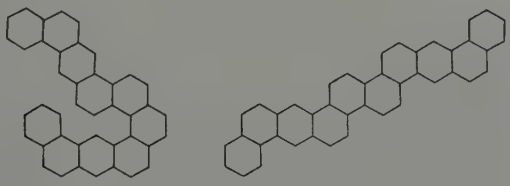


Fig. 3

the same *LA*-sequence were named isoarithmic [8, 9, 12, 16]. For example, the benzenoid molecules in Fig. 3 are isoarithmic with *I*.

The number of *L* and *A* symbols in an *LA*-sequence is denoted by h_L and h_A, respectively. Obviously, $h_L + h_A = h$. The number of kinks is thus h_A.

Results and Discussion

The problem considered in the present paper can now be precisely formulated: For given values of h and h_A, which is the greatest possible value of K? Which is the *LA*-sequence corresponding to that K value?

By means of an appropriate computer program, all *LA*-sequences with prescribed h and h_A values have been constructed, the corresponding K values calculated using eqs. (1) and (2), and the sequences with maximum K identified. The results obtained for $h \leqq 11$ are presented in Table 1. In all cases the *LA*-sequence corresponding to maximum K values was found to be unique.

Table 1. K_{max} is the maximum number of Kekulé structures for a benzenoid chain with h hexagons and h_A kinks. The corresponding *LA*-sequence is σ_{max}. Data for $h_A = 0$ and $h_A = h - 2$ are not presented since then the *LA*-sequence is unique with $K = h + 1$ and $K = F_{h+1}$, respectively. If $h \leqq 4$, then there is a unique *LA*-sequence for each h_A

h	h_A	K_{max}	σ	h	h_A	K_{max}	σ
5	1	10	LLALL	10	1	31	LLLLLALLLL
5	2	12	LALAL	10	2	56	LLLALLALLL
				10	3	79	LLALLALALL
6	1	13	LLLALL	10	4	99	LLALALALAL
6	2	17	LLALAL	10	5	111	LALALALAAL
6	3	19	LALAAL	10	6	121	LALALAAAAL
				10	7	131	LALAAAAAAL
7	1	17	LLLALLL				
7	2	24	LLALALL	11	1	37	LLLLLALLLLL
7	3	29	LALALAL	11	2	72	LLLALLLALLL
7	4	31	LALAAAL	11	3	109	LLALLALLALL
				11	4	140	LLALALALALL
8	1	21	LLLLALLL	11	5	169	LALALALALAL
8	2	33	LLALLALL	11	6	181	LALALALAAAL
8	3	41	LLALALAL	11	7	196	LALALAAAAAL
8	4	46	LALALAAL	11	8	212	LALAAAAAAAL
8	5	50	LALAAAAL				
9	1	26	LLLLALLLL				
9	2	43	LLLALLALL				
9	3	58	LLALALALL				
9	4	70	LALALALAL				
9	5	75	LALALAAAL				
9	6	81	LALAAAAAL				

For $h_A \geqq h_L - 1$ the maximum K values were recognized as the following combination of Fibonacci numbers:

$$K_{\max} = \frac{1}{2}\left[F_{h_A-h_L+5} + \frac{3}{\sqrt{2}} F_{h_A-h_L+3}\right]\left(1+\sqrt{2}\right)^{h_L-2}$$

$$+ \frac{1}{2}\left[F_{h_A-h_L+5} - \frac{3}{\sqrt{2}} F_{h_A-h_L+3}\right]\left(1-\sqrt{2}\right)^{h_L-2}.$$

(Recall that the Fibonacci numbers are defined as $F_1 = 1$, $F_2 = 2$, $F_{i+1} = F_i + F_{i-1}$. Hence $F_3 = 3$, $F_4 = 5$, $F_5 = 8$ etc. The Fibonacci numbers are known to play an important role in the theory of Kekulé structure enumeration [25].)

For $h_A < h_L - 1$ the K values follow an even more complicated pattern (see Table 1).

The LA-sequences, corresponding to $K_{\max}$ are found to be constructed according to the below rules.

In the general case an LA-sequence can be presented in the following manner [4, 5, 11]:

$$\sigma = L^{t(0)} A L^{t(1)} A L^{t(2)} \ldots A L^{t(h_A)}$$

where some of the numbers $t(i)$, $i = 1, \ldots, h_A - 1$ may be equal to zero.

We have to distinguish between two cases: (a) $h_A \leqq h_L - 1$ and (b) $h_A \geqq h_L - 1$.

Case a: $h_A \leqq h_L - 1$

Denote the integer part of $h_L/(h_A + 1)$ by λ and thus write h_L in the form $h_L = \lambda(h_A + 1) + \mu$, where $0 \leqq \mu \leqq h_A$.

Rule 1. In $\sigma_{\max}$ the A symbols are always separated by L symbols. In other words, $t(i) \neq 0$ for all $i = 0, 1, \ldots, h_A$.

Rule 2. In $\sigma_{\max}$ the A symbols are uniformly distributed among the L symbols. In other words, for all $i = 0, 1, \ldots, h_A$ one has either $t(i) = \lambda$ or $t(i) = \lambda + 1$. Subsequences of the form $L^{\lambda+1}$ occur in $\sigma_{\max}$ μ times.

Rule 3. If $L^{\lambda+1}$ subsequences exist in $\sigma_{\max}$ (i.e. if $\mu > 0$), then they agglomerate at the two ends of $\sigma_{\max}$. In particular:

if $\mu = 1$, then $t(0) = \lambda + 1$;

if $\mu = 2$, then $t(0) = t(h_A) = \lambda + 1$;

if $\mu > 2$, then $t(0) = t(1) = \ldots = t(\mu - 2) = \lambda + 1$ and $t(h_A) = \lambda + 1$.

Rules 1–3 completely determine $\sigma_{\max}$ for all values of h and h_A, $h_A \leqq (h-1)/2$.

Case b: $h_A \geqq h_L - 1$.

This case is much simpler and the required LA-sequence is given by

$$\sigma_{\max} = L(AL)^{h_L-2} A^{h_A-h_L+2} L.$$

In the Appendix a formal proof is provided that the above given LA-sequence corresponds to benzenoid chains having the maximal possible value of K.

As a final remark we mention that also the LA-sequences with minimum K have been determined. Their form is simple: $\sigma_{\min} = L^{h_L-1}A^{h_A}L$, and the corresponding number of Kekulé structures is given by

$$K_{\min} = F_{h_A+3} + (h_L - 2)\,F_{h_A+1}.$$

Appendix

Theorem

If $h_A \geqq h_L - 1$, then the LA-sequence $\sigma_{\max} = L(AL)^{h_L-2}A^{h_A-h_L+2}L$ corresponds to the benzenoid chains with maximum number of Kekulé structures.

Proof

Bearing in mind that $K_1 = 2$ and $K_2 = 3$, it follows immediately from either (1) or (2) that

$$K_i < K_{i+1} < 2K_i.$$

These inequalities hold for all LA-sequences and for all $i = 1, 2, \ldots, h - 1$. The relation $K_{i+1} < 2K_i$ is, of course, equivalent to $K_i < 2K_{i-1}$. Therefrom, $2K_i < K_i + 2K_{i-1}$, i.e.

$$2K_i - K_{i-1} < K_i + K_{i-1}.$$

Comparing this result with (1) and (2) we arrive at Lemma 1.

Lemma 1

An L-hexagon always increases the Kekulé structure count of a benzenoid chain less than an A-hexagon in the same position.

Consider now three LA-sequences, σ_{h-2}, σ_{h-1} and σ_h, corresponding to benzenoid chains with $h - 2$, $h - 1$ and h hexagons, respectively. Let these LA-sequences be of the form

$$\sigma_{h-2} = SAL; \qquad \sigma_{h-1} = SA^2L; \qquad \sigma_h = SA^3L$$

where S denotes a certain sequence of $h - 4$ symbols L and/or A. Note that σ_{h-2}, σ_{h-1} and σ_h contain equal number of symbols L.

Lemma 2

Suppose that the benzenoid chains with $h - 2$ hexagons, with h_L L-hexagons and with maximum number of Kekulé structures have the LA-sequence σ_{h-2}. Suppose that the benzenoid chains with $h - 1$ hexagons, with h_L L-hexagons and with maximum number of Kekulé structures have the LA-sequence σ_{h-1}. Then the benzenoid chains with h

hexagons and h_L L-hexagons have maximum number of Kekulé structures if their LA-sequence is σ_h.

In order to deduce Lemma 2 recall that according to well-known techniques of Kekulé structure enumeration (see e.g. Chapter 7.4 and Eq. (7.10) in [25]),

$$K\{SA^3L\} = K\{SA^2L\} + K\{SAL\}.$$

Lemma 2 follows from Lemma 1.

We are now prepared to prove the Theorem.

(a) Let $h_L = 2$. Then the Theorem holds in a trivial manner because $\sigma_{\max}$ is the only possible LA-sequence.

(b) Let $h_L = 3$. By direct checking of all LA-sequences with $h_A = 2$ and $h_A = 3$ (i.e. $h = 5$ and $h = 6$), we find that $LALAL$ and $LALA^2L$ correspond to the maximum value of K. Then according to Lemma 2, $LALA^3L$, $LALA^4L$, $LALA^5L$, ... will correspond to maximum K in the case when $h_A = 4, 5, 6, \ldots$ This proves the Theorem for $h_L = 3$.

(c) If $h_L > 3$, then we have to proceed in the same way. By a computer search we examine all LA-sequences containing $2h_L - 1$ and $2h_L$ symbols. If the LA-sequences corresponding to maximum K values are $(LA)^{h_L-1}L$ and $(LA)^{h_L-1}AL$, respectively, then the Theorem follows from Lemma 2.

We have performed the necessary computer search up to $h_L = 10$ and in all cases found $(LA)^{h_L-1}L$ and $(LA)^{h_L-1}AL$ associated with the maximum K values. Thus the validity of our Theorem was verified only for $h_L \leqq 10$ (and for arbitrary values of h_A, $h_A \geqq h_L - 1$). The extension of the proof to even larger values of h_L requires just a somewhat more extensive (but anyway finite) search procedure.

References

[1] Balaban, A. T., and F. Harary: Tetrahedron **24** (1968) 2505.
[2] Cvetković, D., and I. Gutman: Croat. Chem. Acta **46** (1974) 15.
[3] Balaban, A. T.: Rev. Roum. Chim. **22** (1977) 45.
[4] Gutman, I.: Theoret. Chim. Acta **45** (1977) 309.
[5] Gutman, I.: Z. Naturforsch. **37a** (1982) 69.
[6] Cyvin, S. J.: Monatsh. Chem. **114** (1983) 13.
[7] Cyvin, S. J.: Monatsh. Chem. **114** (1983) 525.
[8] Balaban, A. T., and I. Tomescu: Match **14** (1983) 155.
[9] Balaban, A. T., and I. Tomescu: Croat. Chem. Acta **57** (1984) 391.
[10] El-Basil, S.: Theoret. Chim. Acta **65** (1984) 191.
[11] Gutman, I., and S. El-Basil: Z. Naturforsch. **39a** (1984) 276.
[12] Balaban, A. T., and I. Tomescu: Match **17** (1985) 91.
[13] Gutman, I., and S. El-Basil: J. Serb. Chem. Soc. **50** (1985) 25.
[14] Gutman, I., and S. El-Basil: Z. Naturforsch. **40a** (1985) 923.
[15] El-Basil, S.: J. Chem. Soc. Faraday 2, **82** (1986) 299.
[16] Balaban, A. T., C. Artemi and I. Tomescu: Match **22** (1987) 77.
[17] Gutman, I.: Chem. Phys. Letters **136** (1987) 134.
[18] Živković, T., and N. Trinajstić: Chem. Phys. Letters **136** (1987) 141.
[19] El-Basil, S.: Chem. Phys. Letters **137** (1987) 543.
[20] El-Basil, S.: J. Math. Chem. **1** (1987) 153.
[21] Herndon, W. C.: J. Amer. Chem. Soc. **95** (1973) 2004.

[22] HERNDON, W. C.: Termochim. Acta **8** (1974) 225.
[23] GUTMAN, I., N. TRINAJSTIĆ and C. F. WILCOX: Tetrahedron **31** (1975) 143.
[24] SWINBORNE-SHELDRAKE, R., W. C. HERNDON and I. GUTMAN: Tetrahedron Letters (1975) 755.
[25] CYVIN, S. J., and I. GUTMAN: Kekulé Structures in Benzenoid Hydrocarbons. Berlin: Springer-Verlag 1988.
[26] GORDON, M., and W. H. T. DAVISON: J. Chem. Phys. **20** (1952) 428.
[27] DIAS, J. R.: Handbook of Polycyclic Hydrocarbons. Part A. Benzenoid Hydrocarbons. Amsterdam: Elsevier 1987.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 989–992

Equilibrium Composition Fluctuations in Closed Systems. The Chemical Ensemble

By M. Ovidiu Vlad[1]

(Received 26th October 1987)

Abstract

The equilibrium behavior of a homogeneous chemical mixture is assumed to be described by means of a "chemical grand ensemble" $\varrho = \Omega^{-1} \exp\left(-\beta H + \beta \sum_j \Xi A_j\right)$, where Ξ_j and A_j are reaction extents and reaction affinities, respectively. This assertion is proved to be valid in the particular case of an ideal Boltzmann gaseous mixture.

In the last ten years, considerable attention has been paid to the problem of chemical fluctuations (see for instance GARDINER [1]). Statistical mechanical and stochastic treatments of this problem showed clearly that the composition fluctuations in closed systems have a nonpoissonian behavior (GARDINER [1], VAN KAMPEN [2], GARDINER and CHATURVEDI [3], CHEN [4]).

Considering an S-component closed chemical system involving R linearly independent chemical reactions

$$\sum_{i=1}^{S} \nu_{ij}^{+} \mathsf{A}_i \rightleftarrows \sum_{i=1}^{S} \nu_{ij}^{-} \mathsf{A}_i, \quad j = 1, \ldots, R, \tag{1}$$

we assume that the composition fluctuations may be described by means of a "chemical grand ensemble":

$$\varrho = \Omega^{-1} \exp\left(-\beta H + \beta \sum_{j=1}^{R} \Xi_j A_j\right), \tag{2}$$

where Ξ_j are the reaction extents (DE DONDER [5]) attached to chemical reactions (1), and A_j are the corresponding reaction affinities [5], and Ω is a "chemical partition function"

$$\Omega = Tr\left[\exp\left(-\beta H + \beta \sum_{j=1}^{R} \Xi_j A_j\right)\right]. \tag{3}$$

The moments corresponding to the random variables Ξ_j can be expressed in terms of Ω by means of the relationships

$$\langle \Xi_j \rangle = \beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial A_j}\right), \tag{4}$$

$$\langle \Delta\Xi_j \Delta\Xi_i \rangle = \beta^{-2} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial A_j \partial A_i}\right) - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial A_j}\right)\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial A_i}\right)\right], \tag{5}$$

which can be derived from (2)–(3).

Here we regard the eq. (2) merely as a postulate the validity of which is to be checked in every particular situation.

[1] Dr. MARCEL OVIDIU VLAD, C. I. M. Bucuresti, Bucuresti, Casuta postală 77–49, R.S. România.

For simplicity sake, we consider the case of a perfect Boltzmann gaseous mixture (ter Haar [6]). Denoting by $N_{m_i}^{(i)}$ the number of molecular species A_i having the energy $E_{m_i}^{(i)}$, we have

$$H = \sum_i \sum_{m_i} N_{m_i}^{(i)} E_{m_i}^{(i)}. \tag{6}$$

The total numbers of A_i particles $i = 1, \ldots, S$:

$$N_i = \sum_{m_i} N_{m_i}^{(i)}, \tag{7}$$

can be expressed in terms of the reaction extents as [5]:

$$N_i = N_i^{eq} + \sum_{j=1}^{R} f_{ij} \Xi_j, \tag{8}$$

where

$$f_{ij} = \nu_{ij}^- - \nu_{ij}^+, \tag{9}$$

and N_i^{eq} are the equilibrium values of N_i corresponding to $\Xi_j = \Xi_j^{eq} = 0$.

Neglecting the exclusion effects, the degeneracy of a state with energy H is given by the equation

$$\Gamma = \prod_i \prod_{m_i} \left(\frac{(g_{m_i}^{(i)})^{N_{m_i}^{(i)}}}{(N_{m_i}^{(i)})!} \right), \tag{10}$$

so that the chemical partition function is given by

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{\forall \Xi_j} \left[e^{\beta \sum_j \Xi_j A_j} \sum_{\forall N_{m_i}^{(i)}} \prod_i \prod_{m_i} \left(\frac{(g_{m_i}^{(i)})^{N_{m_i}^{(i)}}}{(N_{m_i}^{(i)})!} e^{-\beta N_{m_i}^{(i)} E_{m_i}^{(i)}} \right) \right] \\ N_i &= \sum_{m_i} N_{m_i}^{(i)} = N_i^{eq} + \sum_j f_{ij} \Xi_i = \text{constant} \\ &= \sum_{\forall \Xi_j} e^{\beta \sum_j \Xi_j A_j} \prod_i \left(\frac{Z_i^{N_i^{eq} + \sum_j f_{ij} \Xi_j}}{(N_i^{eq} + \sum_j f_{ij} \Xi_j)!} \right), \end{aligned} \tag{11}$$

where

$$Z_i = \sum_{\forall m_i} g_{m_i}^{(i)} \exp(-\beta E_{(i)}^{m_i}), \tag{12}$$

are canonical partition functions.

Making use of (11) we can derive the following expression for the distribution function of reaction events

$$P(\Xi) = \sum_{\forall m_\alpha \text{ for } \forall \Xi_j = \text{constant}} \varrho \tag{13}$$

$$= \frac{\prod_j (\omega_j)^{\Xi_j} / \prod_i (N_i^{eq} + \sum_j f_{ij} \Xi_j)!}{\sum_{\forall \Xi_j} \prod_j (\omega_j)^{\Xi_j} / \prod_i (N_i^{eq} + \sum_j f_{ij} \Xi_j)!}, \tag{13}$$

with

$$\omega_j = e^{\beta A_j} \prod_i Z_i^{f_{ij}}. \tag{14}$$

In order to compare (13) with other similar equations derived in literature, it is necessary to express the parameters ω_j in terms of the equilibrium values of N_i, N_i^{eq}. Unfortunately, this can be done only in few particular cases. For instance, in the case of isomerisation reactions

$$A_1 \rightleftarrows A_k, k = 2, \ldots, S, R = S - 1, \tag{15}$$

(13), together with the conditions

$$\langle \Xi_j \rangle = \sum_{\forall \Xi_i} \Xi_j P(\boldsymbol{\Xi}) = 0, \quad j = 1, \ldots, R, \tag{16}$$

lead to

$$P(\boldsymbol{\Xi}) = \frac{\left(\sum_i N_i^{eq}\right)!}{\left(N_1^{eq} - \sum_{j=2}^{S} \Xi_j\right)! \prod_{j=2}^{S} (N_j^{eq} + \Xi_j)!} p_1^{N_1^{eq} - \sum_{j=2}^{S} \Xi_j} \prod_{j=2}^{S} p_j^{N_j^{eq} + \Xi_j}, \tag{17}$$

where

$$p_j = N_j^{eq} / \sum_j N_j^{eq}, \quad j = 1, \ldots, S. \tag{18}$$

Observing that in this case the eq. (8) become

$$N_1 = N_1^{eq} - \sum_{j=2}^{S} \Xi_j, N_i = N_j^{eq} + \Xi_i, \quad i = 2, \ldots, S, \tag{19}$$

(17) gives

$$P(\mathbf{N}) = \frac{\left(\sum_i N_i\right)!}{\prod_j N_i!} \prod_i p_i^{N_i}, \sum_i N_i = \sum_i N_i^{eq} = \text{constant}. \tag{20}$$

We recover thus the multinomial equilibrium distribution derived by Krieger and Gans [7], [8] within the framework of a stochastic approach.

A detailed analysis of the general eq. (13) is possible in the case of thermodynamic limit

$$N_i \to \infty, \Xi_j \to \infty, V \to \infty, \tag{21}$$

with

$$N_i / V = n_i = \text{finite}, \qquad \Xi_j / V = \xi_j = \text{finite}. \tag{22}$$

Observing that the partition functions Z_i may be scaled as

$$Z_i = z_i V, \quad \text{i.e.} \quad \omega_j = V^{\sum_i \tilde{\nu}_{ij}} e^{\beta A_j} \prod_i Z_i^{\tilde{\nu}_{ij}}, \tag{23}$$

imposing to the most probable values of ξ_j, ξ_j^P defined by the conditions

$$\partial P(\xi^P) / \partial \xi_j^P = 0, \qquad j = 1, \ldots, R,$$

a set of restrictions similar with [16]

$$\xi_j^P = 0, \qquad j = 1, \ldots, R,$$

and applying the Stirling approximation, (13) becomes

$$P(\xi) \sim \exp\left\{-V\sum_i n_i^{eq}\ln\left(1+\sum_u \frac{f_{iu}\xi_u}{n_i^{eq}}\right)\right.$$
$$\left. - V\sum_i\sum_l \xi_l f_{il}\left[\ln\left(1+\sum_u \frac{f_{iu}\xi_u}{n_i^{eq}}\right)-1\right]\right\}. \tag{24}$$

(24) was derived by Vlad et al. [9] by means of a Hamilton-Jacobi approximation.

For small fluctuations (24) becomes a gaussian

$$P(\xi) = \frac{(\det \Omega)^{1/2}}{(2\pi/V)^{R/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} V\xi^+\Omega\xi\right), \tag{25}$$

where

$$\Omega = ||\sum_l f_{il}f_{lj}/n_l^{eq}||, \tag{26}$$

and therefore

$$\langle\xi_j\rangle = 0, \tag{27}$$

$$\langle\xi_j\xi_i\rangle = (V\Omega)^{-1}_{ji}. \tag{28}$$

The eq. (25)–(28) were derived by Vlad and Dragos [10] within the framework of the thermodynamic theory of fluctuations and by Vlad [11] by applying the van Kampen approximation [12].

Acknowledgement

This work has been supported by CIMC Bucureşti.

References

[1] Gardiner, C. W.: Handbook of Stochastic Methods. Berlin: Springer 1983.
[2] van Kampen, N. G.: Phys. Lett. **59A** (1976) 333.
[3] Gardiner, C. W., and S. Chaturvedi: J. Stat. Phys. **17** (1977) 429.
[4] Chen, Yi-Der: Adv. Chem. Phys. **37** (1978) 67.
[5] de Donder, Th.: L'Affinité. Paris: Gauthier Villars 1936 ch. 1.
[6] ter Haar, D.: Elements of Statistical Mechanics. Constable London: Constable 1954 p. 163.
[7] Krieger, L. M., and P. J. Gans: J. Chem. Phys. **32** (1960) 247.
[8] Darvey, I. G., and P. J. Staff: J. Chem. Phys. **45** (1966) 2145.
[9] Vlad, M. O., E. Segal and V. T. Popa: Physica **127A** (1984) 333.
[10] Vlad, M. O., and M. Dragoş: Rev. Roumaine Chim. **23** (1978) 1233.
[11] Vlad, M. O.: Phys. Lett. **116A** (1986) 453.
[12] van Kampen, N. G.: Can. J. Phys. **39** (1961) 551; Adv. Chem. Phys. **34** (1976) 245.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 993–1000

Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen

Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten

XII. Neue Erkenntnisse zur Theorie der Substituenteneffekte aliphatischer Gruppen auf die Reaktivität

Von **C.-R. Kramer**[1]

Mit 2 Abbildungen (Eingegangen am 24. Juni 1987)

Abstract

Basing on previously described models for the inner structure of inductive (σ^*_{Taft}, σ_ω), inductive-steric ($E_{S,\text{Taft}}$, $E^\omega_{S,I}$) and steric substituent parameters (E_B, E^ω_S) of C_nH_{2n+1}-groups new theoretical conceptions of the substituent influence such groups on the reactivity were derived.

The nature of the $E_{S,\text{Taft}}$ constants and the E_B parameters, which are serve to description of the substituent influence on the alkaline ester hydrolysis, was investigated.

Correlations of $E_{S,\text{Taft}}$, respectively analogous E^ω_S constants to the sum of molecular connectivity data χ and inductive σ_ω parameters as well as the E_B, respectively E^ω_S data as a function of χ values were carry out.

All investigations yield detailed comparable structure determined units of linear connections with comparable slopes.

The hypothesis of Ingold-Taft means, that at the acid and alkaline ester hydrolysis the steric effects of substituents of the same amount. This hypothesis was impressive corrobated.

The steric-inductive nature of $E_{S,\text{Taft}}$ and the pure steric nature of E_B is contradictory to the postulate of TAFT, that at the alkaline hydrolysis the inductive influence of substituents on the speed of hydrolysis is significant whereas at the acid hydrolysis this influence is insignificant.

The investigation yield contrary effects. Therefore the substituent parameters E_S, E_B, σ^*, $E^\omega_{S.I}$, and E^ω_S were partly new defined. Adequate definition equations were given.

The modifications of the Free activation enthalpy, which are determined by the substituents, were discussed as sum independent contribution in connection with known theoretical conceptions.

Einleitung

Für quantitative Struktur-(Re)Aktivitäts-Untersuchungen von Serien mit variablen Alkylgruppen haben die polaren σ^*-Konstanten und die „sterischen" E_S-Parameter nach TAFT [1] eine größere Relevanz erlangen können. Die allgemein anerkannten Aussagen zur Natur von σ^* und E_S und die Definitionsgleichungen (1.1) und (1.2), in denen k_R bzw. k_0 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die saure (A) bzw. basische (B) Hydrolyse substituierter Carbonsäureester (R) bzw. von Essigsäureester

[1] Prof. Dr. sc. nat. CLAUS-RÜDIGER KRAMER, Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja" Halle-Köthen, PSF 763, Halle (Saale), DDR-4002.

(Me) darstellen, gründen sich auf Hypothesen und Postulaten von TAFT [2–4] und INGOLD [5].

$$2{,}48\sigma^* = \lg\left(\frac{k_R}{k_{Me}}\right)_B - \lg\left(\frac{k_R}{k_{Me}}\right)_A, \tag{1.1}$$

$$E_S = \lg\left(\frac{k_R}{k_{Me}}\right)_A \equiv \lg\left(\frac{k_R}{k_{Me}}\right)_B - 2{,}48\sigma^*. \tag{1.2}$$

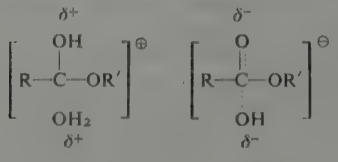
Eine erste Hypothese besagt, daß die relative Änderung der freien Reaktions- oder Aktivierungsenthalpie als Summe unabhängiger Beiträge aus induktiven, sterischen und Resonanzeffekten behandelt werden kann, Gl. (2.1).

$$\Delta\Delta G^* = \Delta\Delta G_I^* + \Delta\Delta G_R^* + \Delta\Delta G_S^* + \ldots \tag{2.1}$$

Darauf aufbauend wurde zweitens postuliert, daß das Prinzip der Freien Enthalpie (LFEB) nicht auf die summierte Größe $\Delta\Delta G^{\dagger}$, sondern nur auf jeden einzelnen Summanden in Gl. (2.1) anwendbar ist.

Ausgehend von Vorstellungen, die bereits von INGOLD [5] geäußert wurden, nahm TAFT drittens an, daß die Struktur des aktivierten Komplexes für die saure (I) und basische Esterhydrolyse (II) sehr ähnlich sein muß und sich nur durch das Vorzeichen der Ladung und der Anwesenheit zweier zusätzlicher Protonen bei der sauren Hydrolyse unterscheidet. Deshalb sollten infolge des kleinen Volumens der Protonen die sterischen Verhältnisse in der Nähe des Reaktionszentrums praktisch identisch sein. Daraus wurde abgeleitet, daß die sterischen Effekte von Substituenten bei der sauren und basischen Esterhydrolyse gleich groß sind.

Gleiches wurde auch für eine mögliche Resonanz mit der Carbonylgruppe abgeleitet, da sie in beiden Fällen im tetraedrischen Übergangszustand (I, II) aufgehoben ist.



(I) (II)

Viertens wurde aus dem Fakt, daß die Reaktionskonstante der Hammett-Gleichung für die nach einem mehrstufigen $A_{AC}2$-Mechanismus verlaufenden sauren Hydrolyse 3- und 4-substituierter Ethylbenzoate [6] einen Wert nahe Null hat, geschlossen, daß der induktive Einfluß der Substituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit bei der baseкatalysierten Reaktion groß und bei der sauren Hydrolyse praktisch zu vernachlässigen ist.

Aus diesen Annahmen, die nicht ohne Kritik geblieben sind [7], folgt, daß σ^* gemäß der Definition Gl. (1.1) eine rein induktive und E_S [Gl. (1.2)] eine rein sterische Natur haben sollten. In der Zwischenzeit liegen insbesondere für die C_nH_{2n+1}-Alkylgruppen neuere Untersuchungsergebnisse zur Natur und inneren Strukturiertheit induktiver und sterischer Effekte, die teilweise mit den aufgeführten Postulaten in Widerspruch

stehen, vor [8–13]. Ziel dieser Mitteilung ist es, zu prüfen, welche dieser genannten Hypothesen zum Substituenteneinfluß auf die basische oder saure Esterhydrolyse physikalische Realität besitzen und welche verworfen werden müssen. Gleichzeitig ist beabsichtigt, die teilweise widersprüchlichen Untersuchungsergebnisse in eine einheitliche Theorie der Substituenteneinflüsse von Alkylgruppen auf die Reaktivität einzuordnen.

Ergebnisse und Diskussion

In den vorhergehenden Mitteilungen [8–13] dieser Serie wurden leistungsfähige Modelle zur Beschreibung der inneren Strukturiertheit von σ^*- und E_S-Konstanten nach TAFT und E_B-Parametern, die analog der Gl. (1.2) gemäß Gl. (1.3) definiert wurden, für C_nH_{2n+1}-Gruppen vorgestellt.

$$E_B = \lg\left(\frac{k_R}{k_{Me}}\right)_B = \lg\left(\frac{k_R}{k_{Me}}\right)_A + 2{,}48\delta^*. \tag{1.3}$$

Für die innere Strukturiertheit der induktiven σ^*- bzw. analoger σ_ω-Konstanten der Alkylgruppen wurden zwei korrespondierende mathematische Ausdrücke (3.1) und (3.2) gefunden [8, 9], in denen als Strukturelemente die Anzahl der Wasserstoffatome n_p^H bzw. der Kohlenstoffatome n_p^C in den entsprechenden Positionen P innerhalb der Konstitution der C_nH_{2n+1}-Gruppen erscheinen. Gleichzeitig gilt Gl. (3.3).

$$\sigma^* = -0{,}774 + \sum 1{,}2637 n_p^H \cdot 4{,}9^{-p}, \tag{3.1}$$

$$\sigma^* = 0{,}49 - \sum 2{,}401 n_p^c \cdot 4{,}9^{-p}, \tag{3.2}$$

$$\sigma^* = \sigma_\omega - 0{,}774. \tag{3.3}$$

Die Untersuchungen zur Natur der E_S, TAFT-Konstanten [10, 11] und der E_B-Parameter [12] in Form von Auftragungen der E_S- bzw. analoger $E_{S,I}^{\omega}$-Werte zur Summe der molekularen Konnektivität χ nach RANDIC [14] und σ_ω-Parameter ($\chi + \sigma_\omega$) bzw. der E_B- bzw. der E_S^ω-Daten als Funktion der χ-Werte ergaben bis ins Detail vergleichbare strukturdeterminierte komplexe lineare Zusammenhänge entsprechend Gln. (4) und (5) mit vergleichbaren Anstiegen a_i und vergleichbaren Termen $b_i \sum k_i$ und $c_i n_{\text{Zus.}}^{CH_2}$ (vergleiche Abb. 1 und 2). Gleichzeitig verdeutlichten die Untersuchungen, daß innerhalb der C_nH_{2n+1}-Substituenten mehrere strukturdeterminierte Untergruppen zu differenzieren sind.

$$E_S = a_i(\chi + \sigma_\omega) + b_i \sum k_i + c_i n_{\text{Zus.}}^{CH_2} + d_i, \tag{4}$$

$$E_B = a_i\chi + b_i \sum k_i + c_i n_{\text{Zus.}}^{CH_2} + d_i. \tag{5}$$

Eine erste Teilgruppe bilden mit Ausnahme der beiden n-Alkylgruppen Et und Pr^n, deren Struktur durch ein C_2H_4-Fragment in α-β-Position als besonderes Strukturmerkmal gekennzeichnet ist, alle C_nH_{2n+1}-Gruppen mit Kettenlängen bis zu drei

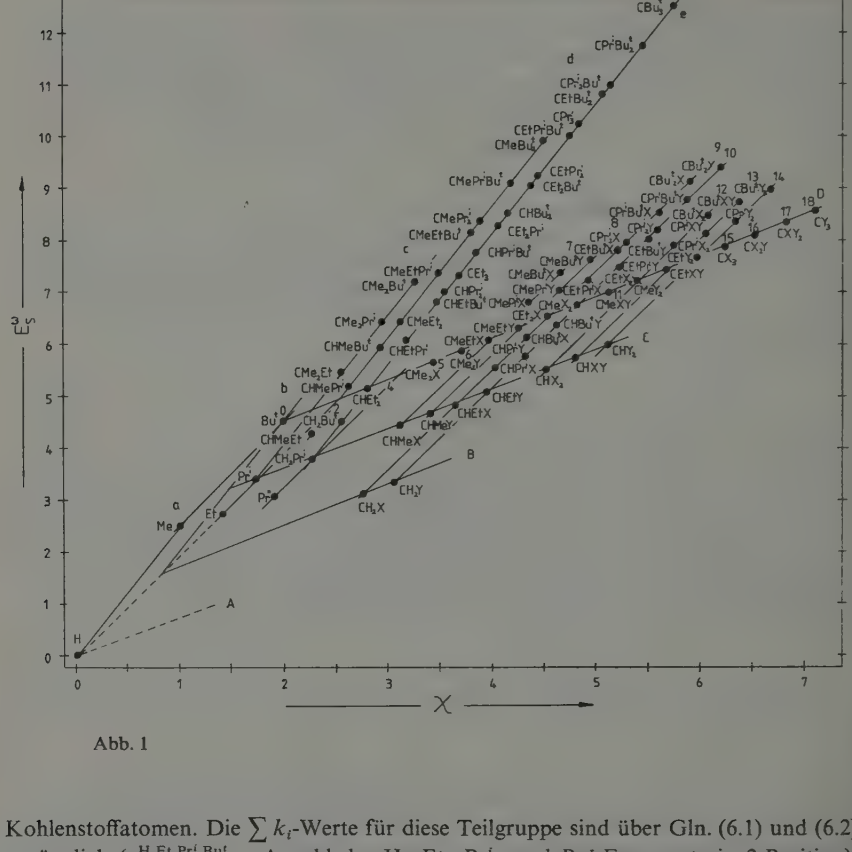


Abb. 1

Kohlenstoffatomen. Die $\sum k_i$-Werte für diese Teilgruppe sind über Gln. (6.1) und (6.2) zugänglich (n_2^{H,Et,Pr^i,Bu^t} = Anzahl der H-, Et-, Pr^i- und Bu^t-Fragmente in 2-Position).

$$n^{C}_{ges.} \leqq 1$$

$$\sum k_i = -1, \tag{6.1}$$

$$n^{C}_{ges.} \geqq 3$$

$$\sum k_i = n_2^{H,\,Et,\,Pr^i,\,Bu^t}. \tag{6.2}$$

Eine zweite Teilgruppe bilden alle C_nH_{2n+1}-Gruppierungen CR_nZ_{3-n} (R = H, Me, Et, Pr^i, Bu^t; Z = CH_2Pr^i, CH_2Bu^t; $n = 0, 1, 2$), bei denen Pr^i- oder Bu^t-Fragmente in 3-Position über CH_2-Brücken am α-Kohlenstoffatom gebunden sind. In diese Gruppe sind auch die beiden bereits gekennzeichneten Substituenten Et und Pr^n einzuordnen. Diese Substituenten haben mit Ausnahme von Et und Pr^n Kettenlängen von vier

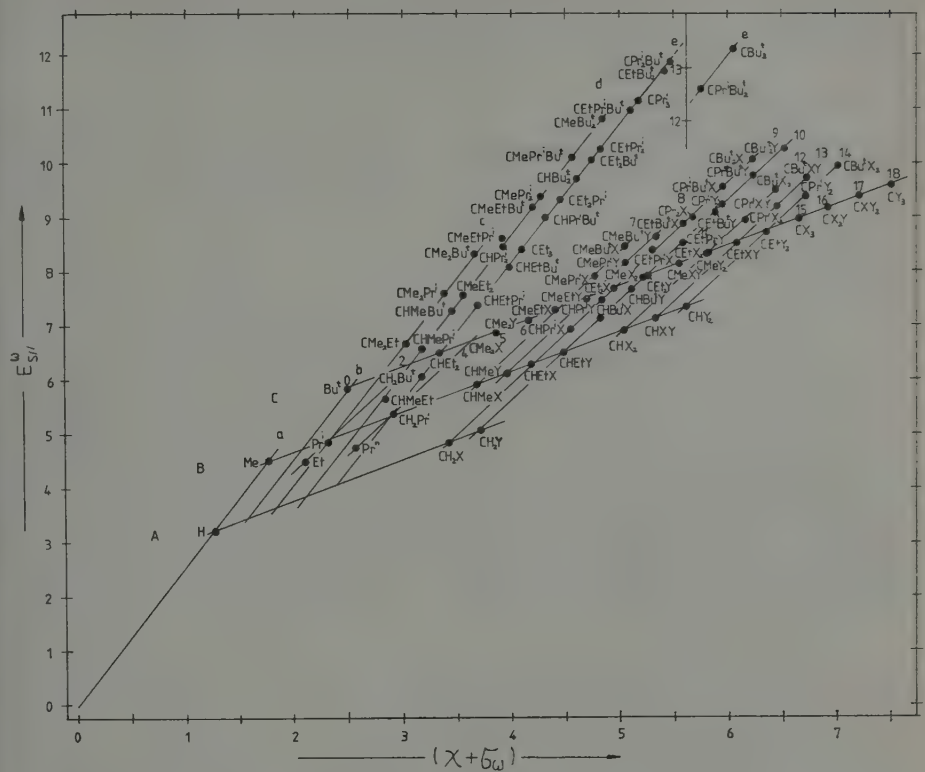


Abb. 2

Kohlenstoffatomen. Die $\sum k_i$-Werte für die Substituenten dieser Untergruppe können über Gln. (6.3) bzw. (6.4) bestimmt werden.

$$2 \leqq n^{C}_{ges.} \leqq 3$$

$$\sum k_i = 2n^{CH_2}_{2} + 2n^{Me}_{3}, \tag{6.3}$$

$$n^{C}_{ges.} \geqq 5$$

$$\sum k_i = 2n^{H,\,Et,\,Pr^i,\,Bu^t}_{2} + 2[n^{CH_2}_{2} + 1{,}5n^{Pr^i}_{3} + 2n^{Bu^t}_{3}] \tag{6.4}$$

Eine Vergrößerung der Kettenlängen über den Bereich der für die zwei definierten Substituentenuntergruppen angegebenen Grenzen hinaus hat kaum einen Einfluß auf die entsprechenden E_S- und E_B-Konstanten. Daraus ist zu schlußfolgern, daß die durch die Kettenverlängerungen in Form von zusätzlichen CH_2-Fragmenten ($n^{CH_2}_{Zus.}$) determinierten Effekte auf die Terme $a_i(\chi + \sigma_\omega)$ bzw. $a_i\chi$ und $b_i \sum k_i$ vom Betrag gleich sein sollten und sich aufgrund der entgegengerichteten Wirkungen beider Terme gegenseitig auf-

heben. Als Strukturzusammenhänge für beide Substituentenuntergruppen wurden die mathematischen Ausdrücke (4.1), (4.2), (5.1) und (5.2) gefunden [11, 12]:

1. Untergruppe

$$E_S = -2{,}5408(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}4994 \sum k_i + 1{,}2528 n_{\text{Zus.}}^{CH_2} + 4{,}948, \tag{4.1}$$

$$E_B = -2{,}5110\chi + 0{,}4716 \sum k_i + 1{,}2561 n_{\text{Zus.}}^{CH_2} + 2{,}9236; \tag{4.2}$$

2. Untergruppe

$$E_S = -1{,}8495(\chi + \sigma_\omega) + 0{,}3064(\sum k_i + 3 n_{\text{Zus.}}^{CH_2}) + 3{,}2018, \tag{5.1}$$

$$E_B = -1{,}9142\chi + 0{,}3182(\sum k_i + 3 n_{\text{Zus.}}^{CH_2}) + 1{,}7666. \tag{5.2}$$

Aus diesen Ergebnissen zur Natur und inneren Strukturiertheit der Substituenteneffekte von C_nH_{2n+1}-Gruppen auf die saure und basische Esterhydrolyse in Form der σ^*-, E_S- und E_B-Konstantensätze lassen sich zu verallgemeinernde Aussagen für eine Theorie der Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität ableiten. So bestätigen die Untersuchungsergebnisse die Hypothese von TAFT, daß die relative Änderung der Freien Aktivierungsenthalpie als Summe unabhängiger Beiträge zusammengesetzt ist. Gleichung (2.1) erhält dann die Form Gl. (2.3), die gut mit der Gl. (2.4) nach TAFT [15, 16] korrespondiert.

$$\Delta\Delta G^{\neq} = \Delta\Delta H^{\neq} - T\Delta\Delta S^{\neq}, \tag{2.2}$$

$$\Delta\Delta G^{\neq} = \Delta\Delta E_\sigma^{\neq} + \Delta\Delta E_\chi^{\neq} - \Delta\Delta E_{\sum k_i}^{\neq}, \tag{2.3}$$

$$\Delta\Delta G^{\neq} = \Delta\Delta E_\sigma^{\neq} + \Delta\Delta E_R^{\neq} - RT \ln(\pi Q^{\neq}). \tag{2.4}$$

In diesen Gleichungen ist $\Delta\Delta G^{\neq}$ die Differenz zwischen den Freien Aktivierungsenthalpien von unsubstituiertem Grundkörper und substituierter Verbindung. Gleiches gilt für die Enthalpien und Entropien. In Gl. (2.3) werden $\Delta\Delta H^{\neq}$ und $T\Delta\Delta S^{\neq}$ durch Gln. (2.2.1) bzw. (2.2.2) ausgedrückt:

$$\Delta\Delta H^{\neq} = \Delta\Delta E_\sigma^{\neq} + \Delta\Delta E_\chi^{\neq}, \tag{2.2.1}$$

$$T\Delta\Delta S^{\neq} = \Delta\Delta E_{\sum k_i}^{\neq}. \tag{2.2.2}$$

$\Delta\Delta E_\sigma^{\neq}$ ist ein Maß des polaren Effektes (σ^*, σ_ω). $\Delta\Delta E_\chi^{\neq}$ dürfte mit $\Delta\Delta E_R^{\neq}$ identisch sein und ist ein Maß der sterischen Spannung ("steric repulsion" bzw. "steric" strain). Wie die Gln. (4.1) bis (5.2) illustrieren, kann der Term $\Delta\Delta E_\chi^{\neq}$ durch die molekulare Konnektivität χ beschrieben werden. Der Term $RT \ln(\pi Q^{\neq})$, der aus der statistischen Mechanik [15, 16] abgeleitet wurde bzw. der analoge Ausdruck $\Delta\Delta E_{\sum k_i}^{\neq}$ widerspiegelt die räumliche Bewegungsbehinderung ("steric hindrance of motions") entsprechend den $\sum k_i$-Werten und dürfte direkt mit $\Delta\Delta S^{\neq}$ zusammenhängen.

Im Zusammenhang mit den Strukturzusammenhängen Gln. (3.1) bis (5.2) gelten für die saure (A) und basische (B) Esterhydrolyse die beiden Spezialformen von

Gl. (2.3) wobei Gl. (2.3.1) mit Gl. (2.3) identisch ist:

$$(\Delta\Delta G^{\neq})_A = \Delta\Delta E_\sigma^{\neq} + \Delta\Delta E_\chi^{\neq} - \Delta\Delta E_{\Sigma k_i}^{\neq}, \tag{2.3.1}$$

$$(\Delta\Delta G^{\neq}) = \Delta\Delta E_\chi^{\neq} - \Delta\Delta E_{\Sigma k_i}^{\neq}. \tag{2.3.2}$$

Aus der Differenz beider Gleichungen erhält man die Form Gl. (2.3.3), die für rein polar determinierte Reaktionsserien gültig ist:

$$(\Delta\Delta G^{\neq})_{\text{polar}} = \Delta\Delta E_\sigma^{\neq}. \tag{2.2.3}$$

Da die Größen $(\Delta\Delta G^{\neq})_A$ mit E_S, $(\Delta\Delta G^{\neq})_B$ mit E_B bzw. wie in [12] gezeigt wurde, mit E_S^c nach HANCOCK [17, 18] sowie E_S^0 nach PALM [19] und $(\Delta\Delta G^{\neq})_{\text{polar}}$ mit σ^* bzw. σ_ω linear verknüpft sind, kann abgeleitet werden, daß das Prinzip der Linearität der Freien Enthalpie (LFEB) für die summierte Größe $\Delta\Delta G^{\neq}$ innerhalb strukturdeterminierter Teilgruppen voll gültig ist, was mit dem zweiten Postulat von TAFT [2–4] in Widerspruch steht.

Die Untersuchungsergebnisse beispielsweise die Abbn. 1 und 2 verdeutlichen, daß es Strukturzusammenhänge zunehmender Ordnung gibt, was dazu führen kann, daß mit jeder höheren Stufe des Strukturzusammenhanges ein oder mehrere additive Glieder zuästzlich in die LFEB gemäß Gln. (2.3.1) bis (2.3.3) Eingang finden. Aus den Gln. (2.2.1) und (2.2.2) ist im Zusammenhang mit den Gln. (2.3.1) bis (2.3.3) abzuleiten, daß polardeterminierte Reaktionsserien isoentrop und sterisch bzw. sterisch-induktiv bestimmte Serien enthalp entrop verlaufen sollten.

Die Ingold-Taftsche Hypothese, daß die sterischen Effekte von Substituenten bei der sauren und basischen Esterhydrolyse gleich groß sind, wird durch die Untersuchungsergebnisse in glänzender Weise bestätigt. Darauf weisen die Gln. (2.3.1) und (2.3.2), die sich nur durch den Term $\Delta\Delta E_\sigma^{\neq}$ unterscheiden, sowie Gln. (4.1) bis (5.2). Besonders beeindruckend sind in diesem Sinne die fast identischen Anstiege a_i, b_i und c_i in den Gln. (4.1) und (4.2) bzw. in (5.1) und (5.2).

Falsch ist allerdings das Postulat von TAFT, daß der induktive Einfluß der Substituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit bei der basischen Hydrolyse groß und bei der sauren zu vernachlässigen sei. Hier weisen die Untersuchungsergebnisse Gln. (4.1) bis (5.2) gerade auf das Gegenteil, so daß hier die Theorie vom Kopf auf die Füße zu stellen ist. Die Definitionsgleichungen (1.1) bis (1.3) sind in diesem Sinne in die Gln. (7.1) bis (7.3) umzuformen, indem sie mit -1 multipliziert werden.

$$m_i\sigma^* = \lg\left(\frac{k_{Me}}{k_R}\right)_A - \lg\left(\frac{k_{Me}}{R_R}\right)_B \tag{7.1}$$

$$-E_S = \lg\left(\frac{k_{Me}}{k_R}\right)_A = \lg\left(\frac{k_{Me}}{k_R}\right)_B + m_i\sigma^* = E_{S,I}^{\omega} - 4{,}449, \tag{7.2}$$

$$-E_B = \lg\left(\frac{k_{Me}}{k_R}\right)_B = E_S^{\omega} - 2{,}452. \tag{7.3}$$

Der Faktor m_i von 2,48 in den Definitionsgleichungen (1.1) und (1.2) ist nicht allgemein anwendbar, sondern strukturdeterminiert. Wie die a_i-Werte in (4.1) und (5.1) von $-2{,}5408$ bzw. $-2{,}5110$ zeigen ($m_i = -a_i$), dürfte dieser Faktor nur für die definierte erste Teilgruppe der C_nH_{2n+1}-Gruppierungen gültig sein,

Aufgrund der erkannten sterisch-induktiven Natur Taftscher E_S-Parameter sollten besser die $E_{S,I}^{\omega}$-Daten, die gemäß (7.2) mit den E_S verknüpft sind, verwendet werden. In der Bezeichnung $E_{S,I}^{\omega}$ symbolisiert S die sterische und I die induktive Natur der Substituentenkonstante, ω steht für die Nullpunktfestlegung der Skala und wurde aus Gl. (4.1) für den Term $\sum k_i = -1$ erhalten. In analoger Weise kennzeichnet S in E_S^{ω} die rein sterische Natur der Substituenteneffekte bei der basischen Esterhydrolyse und ω die entsprechende Nullpunktfestlegung gemäß Gln. (5.1) bzw. (7.3). Gleichzeitig sind die $E_{S,I}^{\omega}$ und E_S^{ω}-Parameter als sterisch-induktive bzw. rein sterische Substituentenparameter im Vergleich zu E_S und E_B der molekularen Konnektivität als sterischen Hauptparameter direkt proportional, wie auch die Abb. 1 und 2 illustrieren.

Schrifttum

[1] TAFT, R. W.: in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry. New York: Wiley 1956, S. 587.
[2] TAFT, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 3120.
[3] TAFT, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **75** (1953) 4231.
[4] TAFT, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **75** (1953) 4538.
[5] INGOLD, C. K.: J. chem. Soc., London **1930**, 1032.
[6] SCHWETLICK, K.: in Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1971, S. 294.
[7] SCHORTER, J.: in Advances in Linear Free Energy Relationships. Hrsgb. N. B. CHAPMAN, J. SHORTER, London: Plenum Press 1972, S. 71.
[8] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 277.
[9] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 1077.
[10] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 257.
[11] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 271.
[12] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 515.
[13] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989).
[14] RANDIC, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 6609.
[15] Ref. [1], Kap. 13, S. 556.
[16] Ref. [7], Kap. 2, S. 82.
[17] HANCOCK, C. K., E. A. MEYERS, B. J. JAEGER: J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961) 4211.
[18] HANCOCK, C. K., C. P. FALLS: J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961) 4214.
[19] PALM, V. A.: in Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen, Hrsgb. G. HEUBLEIN, Berlin: Akademie-Verlag 1971.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 1001–1008

Kombinat VEB Chemische Werke Buna

Strukturuntersuchungen an Kaliumdotiertem γ-Fe_2O_3

Von **J. Koppe**[1], **P. Kraak** und **I. Rapthel**

Mit 4 Abbildungen und 3 Tabellen (Eingegangen am 20. Juli 1987)

Abstract

Based on the structural model established by SINHA and SINHA [3] for the γ-Fe_2O_3 lattice, the potassium ions are inserted into the γ-Fe_2O_3 lattice so as to substitute one hydrogen ion by one potassium ion in each unit cell with 2.3% of potassium being inserted at maximum into the γ-Fe_2O_3 lattice.

The lattice constant a_0 and the distance Δ_{Fe-O} between the iron and oxygen ions of the first coordination sphere increase as compared with the γ-Fe_2O_3 lattice. The lattice constant and space filling degree of the γ-Fe_2O_3 lattice loaded with potassium approximate the corresponding values of magnetite.

1. Aufgabenstellung

γ-Fe_2O_3 als thermodynamisch instabile Eisen-III-Oxidphase hat erhebliche praktische Bedeutung, u. a. bei der Herstellung magnetischer Tonträger sowie bei der Katalyse. Eigenschaften und Struktur werden wesentlich von der Herstellung beeinflußt. Eine Übersicht über verschiedene Herstellungsmethoden und daraus resultierende Strukturbesonderheiten wurde von SCHRADER und BUETTNER [1] zusammengestellt.

Ähnlichkeiten mit dem Fe_3O_4 (Magnetit) hinsichtlich der kubischen Gitterkonstanten und dem Beugungsbild bei röntgenographischen Pulveruntersuchungen führten in älteren Arbeiten (u. a. [2]) zu der Ansicht, daß es sich beim γ-Fe_2O_3 um eine inverse Spinellstruktur analog Magnetit handelt. Dabei wurde die Magnetitstruktur, die durch ein kubisch-flächenzentriertes Gitter aus 32 Sauerstoffionen sowie jeweils 8 Fe^{2+}- und 8 Fe^{3+}-Ionen auf Oktaederplätzen und 8 Fe^{3+}-Ionen auf Tetraederplätzen pro Elementarzelle gekennzeichnet ist (a), formell auf das γ-Fe_2O_3-Gitter übertragen (b):

$$Fe_8^{3+}\,[Fe_8^{3+}\,Fe_8^{2+}]\,O_{32}^{2-} \qquad \text{(a)}$$

$$Fe_8^{3+}\,[Fe_{13\,1/3}^{3+}\,\square_{2\,2/3}]\,O_{32}^{2-}. \qquad \text{(b)}$$

Durch verbesserte Meß- und Auswertetechnik gelang für γ-Fe_2O_3 in neueren Arbeiten der Nachweis von Rötgenreflexen, die in der im Magnetitgitter vorliegenden und für Spinelle charakteristischen Raumgruppe Fd 3 m verboten sind [1, 3]. Die Realisierung der γ-Fe_2O_3-Struktur in dieser Raumgruppe ist damit ausgeschlossen.

Die Vielfältigkeit des Erscheinungsbildes des γ-Fe_2O_3 verursacht auch eine ähnliche Vielfalt an Vorschlägen für die Feinstruktur.

Einige Beispiele sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale sind dabei vor allem Kristallsymmetrie und Kationen- bzw. Leerstellenverteilung.

[1] Dr. J. KOPPE, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DDR-4212.

Tabelle 1. Vorschläge für die Feinstruktur von γ-Fe_2O_3

Lit.	Kristallsymmetrie/ Raumgruppe	Gitterkonstante	Verteilung Fe^{3+}	Leerstellen
[4]	kubisch/$P2_13$	keine Angabe	8 auf Tetraed.[a] 13 1/3 auf Oktaed.[b]	1/8, 1/8, 1/8; 1/8, 5/8. 1/8; 5/8, 3/8, 3/8; 5/8, 7/8, 7/8; 2 2/3 statistisch
[5]	tetragonal/$P4_1$	$a - b = 833$ pm $c = 8 \times 833$ pm	24 auf Tetraed.[a] 40 auf Oktaed.[b]	8 Oktaederstellen
[3]	kubisch/P43 m	$a = 835$ pm	9 auf Tetraed.[a] 12 auf Oktaed.[b]	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 3/8, 3/8; 3/8, 5/8, 3/8; 3/8, 3/8, 5/8; statistisch mit einem H^+ besetzt

[a] „Tetraed." bedeutet „Tetraederplatz"
[b] „Oktaed." bedeutet „Oktaederplatz"

Von besonderem Interesse dürfte hierbei der von Sinha und Sinha [3] aus Röntgenbeugungsexperimenten abgeleitete Strukturvorschlag sein:

$$Fe_9^{3+}\,[Fe_{12}^{3+}H^+\,\square_3]\,O_{32}^{2-}. \qquad \text{(c)}$$

Die Feinstruktur des γ-Fe_2O_3 muß bei der Frage nach der Möglichkeit des Einbaus von Kaliumionen berücksichtigt werden. Nach einer von Gorter [6] aufgestellten Regel sollte der Einbau von Fremdionen in ein Spinellgitter mit einem Radienverhältnis des Metallkations zum Sauerstoffion von größer 0,71 unmöglich sein. Von dieser Aussage ließ sich Lichtner [7] leiten, der zwar einen stabilisierenden Einfluß von K^+-Ionen auf den thermischen Existenzbereich des γ-Fe_2O_3 feststellte, den Einbau des Kaliums (Radienverhältnis $K^+ : O^{2-} = 0{,}95$) in das Wirtsgitter im Sinne einer festen Lösung jedoch nicht für möglich hielt.

Demgegenüber sprechen die Aussagen von Peev [8] über mittels Mößbauerspektroskopie gefundenen Veränderungen im γ-Fe_2O_3-Gitter bei Anwesenheit von K^+ für einen Einbau der Kaliumionen in das Gitter. Auch die Tatsache, daß bei der γ-Fe_2O_3-Bildung die Spinellsymmetrie zerstört wird und damit die von Gorter aufgestellte Regel im eigentlichen Sinne nicht für dieses Gitter zutrifft, läßt eine erneute Untersuchung des Einbauverhaltens von Kaliumionen in das γ-Fe_2O_3-Gitter sinnvoll erscheinen.

2. Experimentelles

Untersucht wurden 3 Proben, deren wesentlichste Kennwerte in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

Von den untersuchten Proben wurden aus den röntgenografischen Messungen die folgenden Ergebnisse erhalten:

- Qualitative Phasenanalyse
  Die qualitative Phasenanalyse erfolgte aus Röntgenweitwinkelübersichtsaufnahmen. Hierzu wurde mittels eines Horizontalzählrohrgoniometers HZG 3 mit vorgeschaltetem Quarzmonochromator im Winkelbereich $\vartheta_{MO} = 5° \ldots 30°$ die Streukurve analog aufgezeichnet.
- Lagenvermessung des (440)-Reflexes
  Hierzu wurde an einem Horizontalzählrohrgoniometer HZG 4B der Streukurvenausschnitt $2\vartheta = 73{,}00°$ bis $2\vartheta = 76{,}00°$ mit einer Schrittweite von $2\vartheta = \frac{5°}{100}$ punktweise vermessen. Die Untersuchungen erfolgten mit eisengefilterter Kobaltstrahlung.
- Radiale Atomdichteverteilung
  Die Nahordnung der untersuchten Proben im 600 pm-Bereich (Einsatz von Cu-Strahlung) wurde durch Fourier-Transformation der Röntgenstreuintensitätskurve in Form einer radialen Atomverteilungskurve bestimmt.

Tabelle 2. Charakteristik der untersuchten Proben

Probe	Eisenoxidphase	Herstellung des Eisenoxids	Kaliumgehalt [%]	Fe^{2+}-Gehalt [%]
1	γ-Fe_2O_3	A	$<0{,}1$	$<0{,}1$
2	γ-Fe_2O_3	A	6,0[a]	$<0{,}1$
3	Fe_3O_4	B	$<0{,}1$	23,5

Herstellungsmethode A: Magnetitfällung nach HABER-KAUFMANN [9], anschließende Oxidation bei 450 °C

Herstellungsmethode B: Fällung von α-FeO(OH), anschließende Dehydratisierung und Reduktion mit CO

[a] Von den 6,0% Kaliumionen waren nach der Präparation nur noch 3,9% mit Wasser extrahierbar. Der Rest von 2,1% könnte somit im γ-Fe_2O_3-Gitter eingebaut sein.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Der Kaliumeinbau in das γ-Fe_2O_3-Gitter

Die Übersichtsdiagramme (Abb. 1) zeigen deutlich, daß die beim Magnetit (Probe 3) vorhandene Spinellsymmetrie (nur Reflexe nach den Auswahlkriterien der Raumgruppe Fd 3 m) bei den beiden γ-Fe_2O_3-Proben (1 und 2) verlorengeht. Es treten zusätzlich die Reflexe (110), (210), (211) und (323) auf.

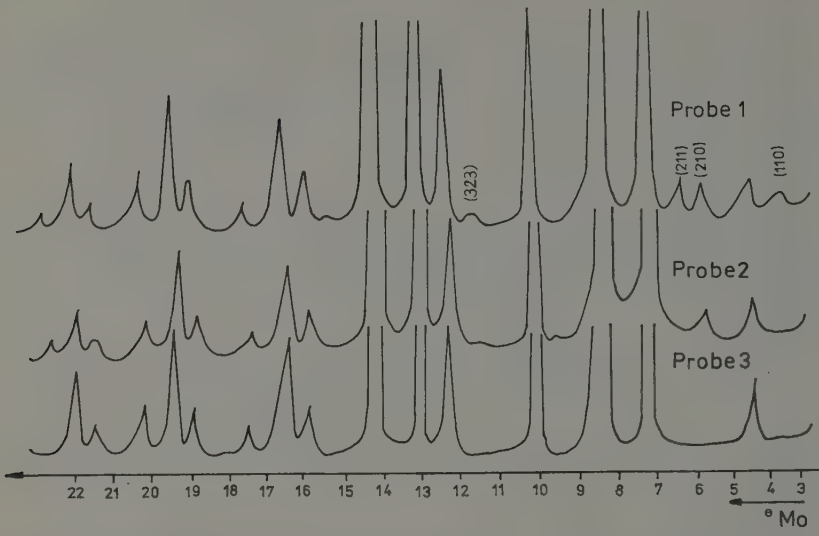


Abb. 1. Röntgenstreukurven der untersuchten Proben

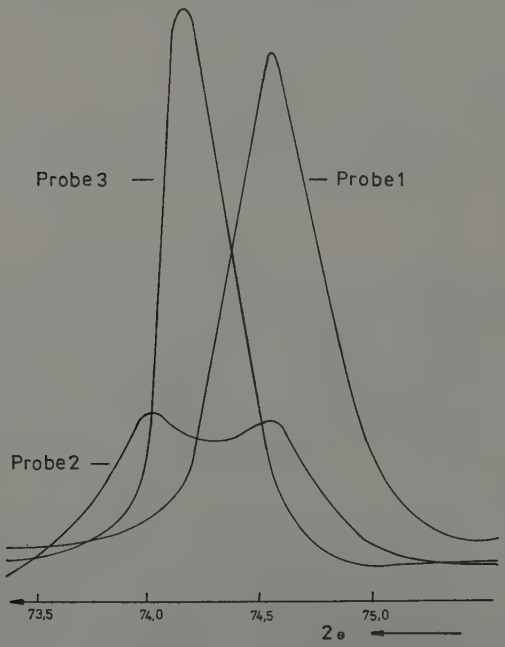


Abb. 2. Darstellung des (440)-Reflexes für die untersuchten Proben

Hinweise auf eine tetraedrische Überstruktur, wie sie von SCHRADER und BUETTNER [1] gefunden wurde, gab es nicht.

Bei der kaliumdotierten γ-Fe_2O_3-Probe waren deutlich breitere Reflexe (Halbwertsbreite = 0,36 °ϑ) zu beobachten als bei den Proben 1 und 3 (Halbwertsbreite 0,23 °ϑ bzw. 0,18 °ϑ).

Eine detaillierte Analyse einzelner Peaks zwecks Präzisionsgitterkonstantenbestimmung zeigte, daß bei der Probe 2 alle Peaks einen „Doppelungseffekt" aufwiesen und damit eine eindeutige Bestimmung der Gitterkonstanten nicht möglich war.

Die beiden zu erkennenden Teilpeaks (Abb. 2) stimmen in ihren Lagen recht gut mit den entsprechenden Peaklagen für die Referenzproben γ-Fe_2O_3 und Magnetit überein.

Das Auftreten von 2 diskreten, separierbaren Teilpeaks im kaliumdotierten γ-Fe_2O_3 läßt auf das Vorhandensein von verschiedenen Kristallitsorten schließen. Neben dem noch vorhandenen γ-Fe_2O_3-Gitter im Grundzustand existiert also noch ein etwa auf die Gitterkonstante des Magnetits aufgeweitetes γ-Fe_2O_3-Gitter.

Dieser Effekt wurde aus weiteren Proben mit gleichem K^+-Gehalt, aber unterschiedlicher Herstellungsgeschichte, überprüft. Es zeigten sich stets ähnliche Resultate bezüglich der beobachteten Gitterkonstanten. Sie betrugen 834,8 pm (σ = 0,4 pm) für die γ-Fe_2O_3-Phase im Grundzustand und 838,9 pm (σ = 0,7 pm) für die aufgeweitete, kaliumhaltige γ-Fe_2O_3-Phase. Unterschiedlich, und damit von der Herstellungsgeschichte beeinflußt, waren lediglich die Intensitätsverhältnisse zwischen beiden Teilpeaks.

Der die Aufweitung des Wirtsgitters verursachende Kaliumeinbau kann hier nicht im Sinne der Regel von VEGARD erfolgen. Vielmehr sollten die Kaliumionen definierte Kationenleerstellen besetzen, die im γ-Fe_2O_3-Gitter im Vergleich zum Magnetitgitter zusätzlich auftreten.

Ausgehend von dem Strukturmodell von SINHA und SINHA [3] und unter der Annahme, daß anstelle des dort verwendeten H^+-Ions ein K^+-Ion in das Gitter eingebaut wird, könnte die Summenformel für die so entstandene Struktur lauten:

$$Fe_9^{3+}\,[Fe_{12}^{3+}\,K^+\,\square_3]\,O_{32}^{2-}. \qquad \text{(d)}$$

Im Vergleich zu den eingangs beschriebenen Modellen (a, b) sind hier mehr Fe^{3+}-Ionen auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen untergebracht. Damit steht dieses Modell in Übereinstimmung mit dem Modell von SINHA und SINHA [3] und mit der Feststellung von PEEV [8], daß sich mit dem Kaliumeinbau die Zahl der tetraedrisch koordinierten Fe^{3+}-Ionen zu ungunsten der oktaedrisch koordinierten erhöht.

Weiterhin wird dieses Modell durch folgende Betrachtung gestützt:
Der Raumerfüllungsgrad [10] ist definiert als:

$$R = \frac{\text{Volumen der Elementarzelle}}{\text{Summe der Volumina der Gitterbausteine}}.$$

Wobei als Gitterbausteine hier vereinfacht kugelförmige Ionen angenommen werden. Nach den angegebenen Modellen wurden folgende Werte ermittelt:

Probe 1 $R = 0{,}657$ (γ-Fe_2O_3)

Probe 2 $R = 0{,}677$ (γ-$Fe_2O_3 + K^+$)

Probe 3 $R = 0{,}676$ (Magnetit)

Der Raumerfüllungsgrad des γ-Fe_2O_3 mit genau einem K^+-Ion pro Elementarzelle ist dem des Magnetits ähnlich, während der Wert für γ-Fe_2O_3 deutlich abfällt. Damit lassen sich sowohl die Instabilität des γ-Fe_2O_3 als auch die stabilisierende Wirkung der K^+-Ionen erklären. Die dem Magnetit analoge Gitterkonstante des kaliumdotierten γ-Fe_2O_3 wird verständlich.

Aus dem vorliegenden Modell folgt, daß im γ-Fe_2O_3-Gitter maximal 2,3% Kaliumionen echt gelöst vorliegen können [12, 13].

3.2. Veränderungen im γ-Fe_2O_3-Gitter durch Kaliumeinbau

Über die Berechnung der Radialen Atomdichteverteilungskurven (RAD) der untersuchten Proben sind weitere Detailinformationen zur Struktur des kaliumdotierten γ-Fe_2O_3 erhältlich. Die berechneten Kurven sind in Abb. 3 zusammengestellt. Abbildung 3 enthält weiterhin die für die Erklärung der RAD-Kurven wichtigen Informa-

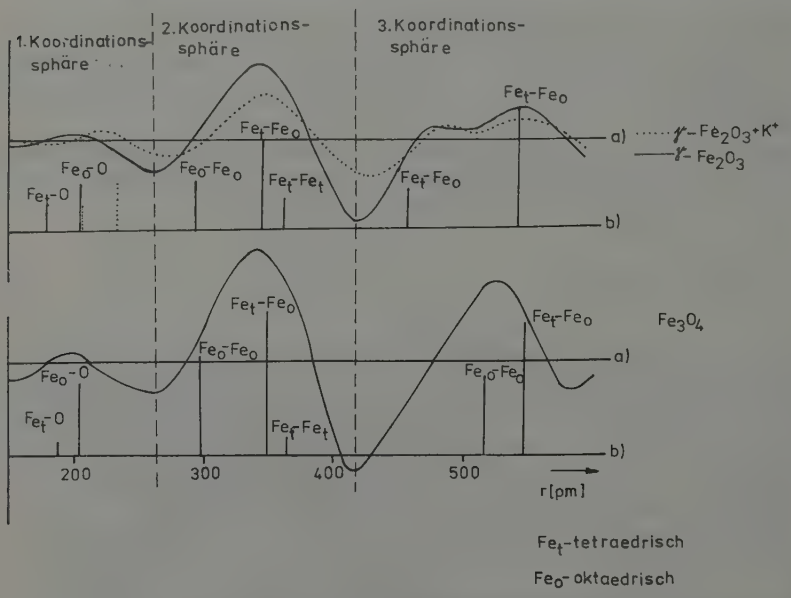


Abb. 3. Ergebnisse der Berechnung der RAD (a) sowie aus Literaturangaben berechnete Abstandsdiagramme (b)

tionen zur Häufigkeit der Kationenabstände pro Elementarzelle sowie die Häufigkeit der Fe—O-Abstände der ersten Koordinationssphäre (gewichtet)[1]).

Folgende Aussagen lassen sich aus den berechneten Kurven ableiten:

1. Die RAD-Kurven von Magnetit und γ-Fe_2O_3 unterscheiden sich signifikant erst in der 3. Koordinationssphäre. Während das Sauerstoffteilgitter annähernd konstant bleibt, lassen sich die gefundenen Unterschiede durch Veränderungen im Kationenteilgitter erklären.
2. Die RAD vom untersuchten γ-Fe_2O_3 läßt sich gut mit dem Modell nach Sinha und Sinha erklären. Danach wächst der Anteil von Eisen-III-Ionen auf Tetraederplätzen gegenüber der Magnetitstruktur. Stabilisiert wird diese Struktur von einem halben Mol Kristallwasser pro Elementarzelle [3].
3. Die RAD des kaliumdotierten γ-Fe_2O_3 ähnelt im wesentlichen der RAD für γ-Fe_2O_3. Folglich kann für das resultierende Kristallgitter entsprechend der kubischen Elementarzelle die Summenformel (d) zugrunde gelegt werden. Der Austausch der H^+-Ionen gegen K^+-Ionen ergibt dann die bereits postullierte Struktur (d).
4. Die RAD des kaliumdotierten γ-Fe_2O_3 weist durch eine Verschiebung des ersten, die Fe—O-Abstände der ersten Koordinationssphäre repräsentierenden Peaks, die erwarteten lokalen Störungen des γ-Gitters durch die Kaliumionen aus. Die Fe—O-Abstände sind um etwa 30 pm aufgeweitet. Ab der zweiten Koordinationssphäre wirkt sich diese Störung kaum noch aus.

Abbildung 4 enthält analoge Ausschnitte der jeweiligen Gitter der Proben 1–3 nach den angeführten Strukturmodellen ([110]-Ebene).

Wie zu erkennen ist, läßt sich das Kaliumion durchaus in einer der freiwerdenden Oktaederlücken plazieren. Diese wird dabei wahrscheinlich so verändert, daß das Kalium von 8 Sauerstoffionen umgeben ist. Das führt zu der bereits erwähnten lokalen

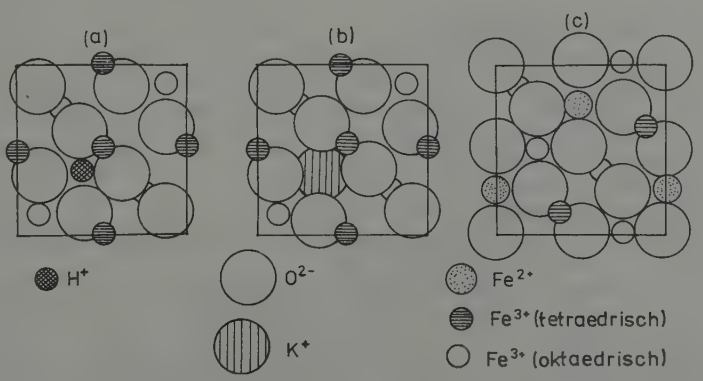


Abb. 4. Gitterausschnitte von γ-Fe_2O_3 (a), γ-Fe_2O_3 + K^+ (b) der (110)-Ebene in $Z = 3/8$ und von Fe_3O_4 (c) der (110)-Ebene in $Z = 1/4$

[1] Die Wichtung erfolgte proportional zum Produkt der Ordnungszahlen der beteiligten Atome

Störung des γ-Gitters und möglicherweise, zumindest partiell, zum Verlust der kubischen Symmetrie der Elementarzelle.

4. Zusammenfassung

Ausgehend von einem Strukturmodell von Sinha und Sinha [3] zum γ-Fe_2O_3-Gitter kann der Einbau von Kaliumionen in das γ-Fe_2O_3-Gitter so gedeutet werden, daß pro Elementarzelle ein Wasserstoffion durch ein Kaliumion ersetzt wird, wobei maximal 2,3% Kalium in das γ-Fe_2O_3-Gitter eingebaut werden können. Dabei weiten sich gegenüber dem γ-Fe_2O_3-Gitter die Gitterkonstante a_0 und der Abstand Δ_{Fe-O} zwischen den Eisen- und Sauerstoffionen der ersten Koordinationssphäre. Die Gitterkonstante und der Raumerfüllungsgrad des kaliumdotierten γ-Fe_2O_3-Gitters nähern sich dabei den entsprechenden Werten des Magnetits an (Tab. 3). Der Kaliumeinbau führt partiell zu einem Verlust der kubischen Symmetrie der Elementarzelle.

Unter praktischen Bedingungen stellt sich bei der Kaliumdotierung von γ-Fe_2O_3 vermutlich ein Gleichgewicht zwischen $Fe_9^{3+}[Fe_{12}^{3+}H^+\square_3]O_{32}^{2-}$ und $Fe_9^{3+}[Fe_{12}^{3+}K^+\square_3]O_{32}^{2-}$ ein.

Tabelle 3. Vergleich der Gitter des γ-Fe_2O_3, des kaliumdotierten γ-Fe_2O_3 und des Magnetits

Gitter	Inhalt der Elementarzelle	a_0 [pm]	Δ_{Fe-O} [pm]	R
γ-Fe_2O_3	$Fe_9^{3+}[Fe_{12}^{3+}H^+\square_3]O_{32}^{2-}$	835,0	190–210	0,657
kaliumdotiertes γ-Fe_2O_3	$Fe_9^{3+}[Fe_{12}^{3+}K^+\square_3]O_{32}^{2-}$	838,9	220–240	0,677
Magnetit	$Fe_8^{3+}[Fe_8^{2+}Fe_8^{3+}]O_{32}^{2-}$	839,4	190–210	0,676

Schrifttum

[1] Schrader, R., und G. Buettner- Zeitschrift f. anorg. allg. Chemie Bd. **320** (1963) 205.
[2] Hägg, G.: Z. phys. Chemie **29B** (1935) 95.
[3] Sinha, K. P., und A. P. B. Sinha: Z. anorg. Chemie **293** (1958) 228.
[4] Veda, R., und K. Hasegawa: J. Phys. Soc., Japan 17 (Supp. B-II) 391.
[5] Van Oosterhout, G. W., und C. J. M. Rooymans: Nature London **181** (1958) 44.
[6] Gorter, E. W.: Philips Res. Rept. **9** (1954) 295.
[7] Lichtner, E.: Promotion B, TU Dresden 1968.
[8] Peev, T.: Monatshefte Chem. **107** (1976) 1259.
[9] Kaufmann, A.: Z. Elektrochem. **7** (1900/01) 733.
[10] Kitaigorodski, A. I.: Molekülkristalle. Akademie-Verlag Berlin 1979.
[11] Hamilton, W. C.: Phys. Rev. **110** (1958) 1050.
[12] Rapthel, I., P. Kraak und J. Koppe: Chem. Techn. **40** (1988) 81.
[13] Ohlinger, H., und S. Stadelmann: Chem.-Ing. Tech. **37** (1965) 361 ff.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 1009–1019

Department of Chemistry, Kakatiya University, Warangal (India)

Oxidative Kinetics of Unsaturated Carboxylic Acids by Bromate in the Presence of Bromo-Complex Forming Metal Ions

By **Ch. Sanjeeva Reddy**[1]

With 2 Figures and 6 Tables

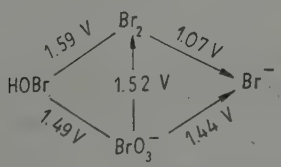
(Received 26th May 1987;
in rev. version 5th January 1988)

Abstract

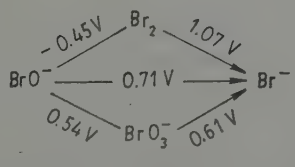
The kinetics and mechanism of oxidation of unsaturated carboxylic acids viz., acrylic, crotonic (trans), cinnamic, α-methyl and α-phenylcinnamic (trans), angelic, tiglic, vinylacetic and itaconic acids by acid bromate (unmixed by any competing or faster oxidation/addition by generated molecular bromine) in the presence of Tl(III)/Hg(II) are dealt. The reaction exhibits a first-order in [Br(V)], an order < 1 in [substrate] and accelerates with acidity of the medium. The reaction rate increases when deuterium replaces either α- or β-proton of substrate ($k_D/k_H = 1.27$). The factors governing the oxidative reaction rates are multifarious (electrostatic, electronic and steric effects), none alone can play a predominant role over a wide range of substrates. An attempt is made to propose a suitable mechanism which is consistent with the data concerning the reaction and also accounts satisfactorily the array of products that are obtained under various conditions. Tl(III) and Hg(II) behave only as bromo-complex forming metal ions and their effect on the bromate oxidation is displayed by their complex forming ability.

Introduction

The redox potentials [1] show that bromine in basic solutions (Ib) can disproportionate spontaneously to BrO^- and Br^-, BrO^- further disproportionates to Br^- and BrO_3^-. However, in acidic solutions (Ia) bromine



(Ia)



(Ib)

does not disproportionate, and infact it accumulates (1).

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} 3\,Br_2 + 3\,H_2O; \quad K_1 = 10^{33}. \tag{1}$$

Most of the early investigations of the oxidation of organic substrates by bromate are essentially oxidation/addition by bromine resulted from an auto-catalytic reaction (1). But, the present interest in these oxidations stemmed from a desire to study the oxida-

[1] Ch. Sanjeeva Reddy, Department of Chemistry, Kakatiya University, Warangal, 506009, Andhra Pradesh, India.

tion of organic substrates by Br(V) in acid medium un-mixed by any competing or faster addition/oxidation by generated molecular bromine. This reaction is both theoretically and practically important. However, literature doesnot record, to the best of my knowledge, any kinetic and mechanistic investigation on the oxidation of unsaturated carboxylic acids by acid bromate. This paper reports the results of such an investigation with unsaturated carboxylic acids viz., acrylic acid, crotonic acid (trans), cinnamic acid, α-methyl and α-phenyl trans-cinnamic acids, angelic (α-methyl cis crotonic) acid, tiglic (α-methyl trans-crotonic or 2-methyl 2-butenoic) acid, vinyl acetic acid and itaconic (vinyl succinic) acid as substrates.

Materials and Methods

The source of Br(V) was $KBrO_3$ (BDH AR). The unsaturated carboxylic acids mentioned above (BDH/Fluka/Merck) were used after purification. Trans-cinnamic acid α-*d* (mp 135°C) and trans-cinnamic acid β-*d* (mp 136°C) were obtained from isotopes Inc (USA) and were checked for purity by IR and PMR spectra. Acidity of all solutions was adjusted using H_2SO_4 or $HClO_4$ (BDH AR). Mercuric acetate and other salts of AnalaR grade were used as received. Solutions of the substrates were prepared either in conductivity water or in purified acetic acid.

Thallium(III) sulphate solution was prepared by dissolving thallium metal in dilute nitric acid, after neutralisation with a 10% NaOH solution and on adding H_2O_2, $Tl_2O_3 . XH_2O$ separated as a dark brown precipitate. It was filtered, rinsed thoroughly with distilled water and then dissolved in molar H_2SO_4. The thallium(III) content of the solution was determined by EDTA titration.

Shimadzu multipurpose recording double beam spectrophotometer model MPS-5000 equipped with a temperature controller was used for UV measurements. All infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer IR-297 spectrophotometer.

Stoichiometry

The results of stoichiometric runs are revealed as:

$$3\ PhCH{=}CHCOOH + 2\ BrO_3^- \rightarrow 3\ PhCHO + 3\ OHC - COOH + 2\ Br^- \quad (2)$$

under the kinetic conditions $\{[Br(V)]_0 \ll [substrate]_0\}$ in the presence of mineral acid and bromo-complex forming metal ions (Tl^{3+}/Hg^{2+}). But, the same runs with an excess of $[bromate]_0$ when analysed volumetrically gave a ratio (mole ratio) of substrate : oxidant as in eq. (3)

$$3\ PhCH{=}CHCOOH + 5\ BrO_3^- \rightarrow 3\ PhCOOH + 6\ CO_2 + 5\ Br^- + 3\ H_2O \quad (3)$$

Product Analysis

Using approximately the same conditions as in the kinetic determinations, a solution of the reaction mixture was kept under nitrogen atmosphere and subdued light for 60 hours to ensure completion of the reaction. Later on it was extracted with chloroform,

the organic layer washed with water, dried over anhydrous $MgSO_4$ and then evaporated. Spotting on TLC plates showed two spots. The products were separated by column chromatography using neutral alumina and eluted with varying proportions (100.0 to 70 : 30 v/v) of hexane and chloroform, concentrated and then identified.

An infrared spectrum exhibited a carbonyl band at 1700 cm^{-1} and certain other bands below 900 cm^{-1} are characteristic of benzaldehyde. The IR spectrum of the other product sample gave two sharp bands at 1680 and 1660 cm^{-1} indicating the presence of two carbonyl groups. Other bands at 3620 cm^{-1} (O—H stretching), 1360 cm^{-1} (C—O stretching) and 1150 cm^{-1} (O—H bending) are characteristic of glyoxylic acid. Benzaldehyde (75% yield) and glyoxylic acid (20–25% yield), the products of cinnamic acid were also infered by their 2,4-DNP derivatives (mp 241 and 125 $\pm$ 1°C respectively).

Acetaldehyde was identified (IR, UV and 2,4-DNP; 62% yield) as the product of crotonic acid in addition to glyoxylic acid. In case of angelic and tiglic acid, pyruvic acid (strongly positive test with nitroprusside) was identified along with acetaldehyde. Formaldehyde (60 to 80% yield) was estimated with chromotropic acid as one of the products in addition to keto acids (identified in their characteristic tests and in their 2,4-DNP derivatives) for acrylic, itaconic and vinylacetic acids.

A characteristic peak at 235 nm infers benzoic acid and was estimated quantitatively (yield 87%). The white precipitate implies the formation of CO_2 when the gas evolved from the reaction mixture was passed through an aqueous barium(II)-solution. The Br^- ion was estimated as usual with $AgNO_3$ solution.

Kinetic Measurements

Under subdued light and nitrogen atmosphere the solutions were thermostated for an hour at a desired temperature. Temperature equilibrated solutions of the substrate were mixed with requisite amounts of other reagents. The course of the reaction was followed iodometrically for over 70% of the reaction. However, before adopting iodometric method, it was ensured that the presence of unsaturated acid (substrate) used in the kinetic studies in the quenching solution of KI did not change the bromate titre value.

The reactions were carried out under pseudo-first order conditions using 10-fold excess of $[substrate]_0$ over $[bromate]_0$. The pseudo-first-order rate constants (k_1') with respect to Br(V) were computed from the linear plots ($\gamma > 0.98$) of log $[bromate]_t$ against time. The reproducibility of k_1' was with in $\pm 3\%$ and the mean values are reported.

Results

A scrutiny of the kinetic data in the presence of bromide ion scavenger (mercury(II)/thallium(III) ions) revealed the following:

(i) The reaction exhibited first-order in [Br(V)] as revealed by the linear plots of log $[BrO_3^-]_t$ against time upto three half-lines (under the conditions $[Br(V)]_0 \ll [substrate]_0 \ll [H^+]_0$). The pseudo-first-order rate constants did not differ much at various initial bromate concentrations (Table 1).

Table 1. Dependence of rate on $[Br(V)]_0$ in the acid bromate oxidation of unsaturated carboxylic acids at 40 ± 0.1°C.
H_2O–HOAc = 1 : 1% (v/v); [substrate] = 0.01 M; $[H_2SO_4]$ = 1.0 M; $[Hg(OAc)_2]$ = 0.005 M

Substrate	$k_1 \times 10^5$ [s^{-1}] at 10^4 [bromate]$_0$/M							
	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	20.0	25.0
Acrylic acid	24.77	24.01	23.87	23.91	23.22	22.92	22.01	21.89
	(24.72)*	(24.03)	(23.85)	(23.93)	(23.22)	(22.95)	(22.03)	(21.88)
Crotonic acid	12.64	11.89	11.00	10.55	10.46	9.82	9.13	9.01
	(12.66)	(11.89)	(11.03)	(10.60)	(10.42)	(9.88)	(9.11)	(9.03)
Cinnamic acid	13.95	13.03	12.79	11.21	11.01	9.88	9.47	9.10
	(13.95)	(13.02)	(12.78)	(11.21)	(10.99)	(9.87)	(9.42)	(9.07)
Vinyl acetic acid	52.20	51.88	51.23	50.14	49.93	49.01	48.72	48.11
	(52.18)	(51.82)	(51.22)	(50.18)	(49.90)	(49.03)	(48.77)	(48.11)
Itaconic acid	7.74	7.23	7.03	6.12	6.00	5.83	5.14	5.02
	(7.75)	(7.21)	(7.01)	(6.10)	(6.03)	(5.79)	(5.15)	(5.01)

* Parenthesis values are obtained at 0.005 M [Tl(III)]

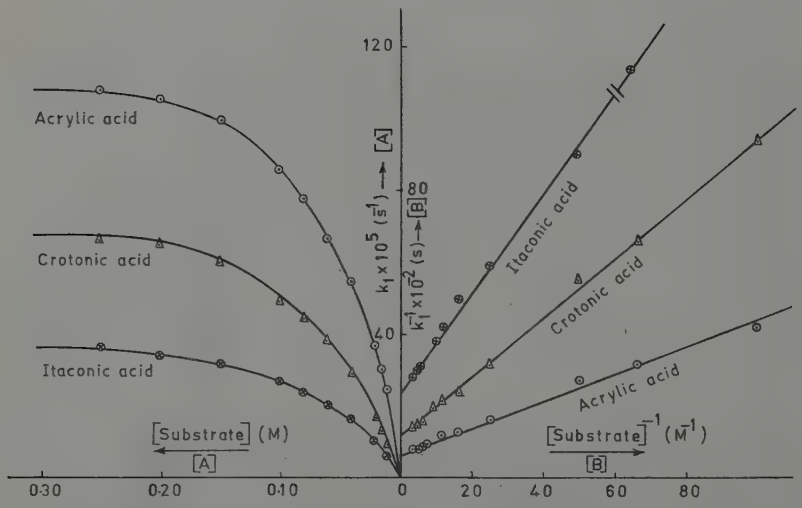


Fig. 1. [A] Dependence of k_{obs} on substrate concentration.
[B] Representative Michaelis-Menten plots.
$[H_2SO_4]$ = 1.0 M; $[KBrO_3]$ = 0.001 M; $[Hg(OAc)_2]$ = 0.005 M;
Acetic acid–Water = 50–50% (v/v); temp. = 40°C

(ii) The plots of k_{obs} against [substrate] were reminiscent to Michaelis-Menten kinetics when [acid] and [Br(V)] were fixed and [substrate] was varied. The non-linear increase in k_{obs} towards a limiting value (Fig. 1) at higher [substrate] is indicative of complex formation prior to the rate-determining step.

(iii) At fixed concentrations of substrate and Br(V) and varying [acid], a direct dependence of k_1' on Hammett's acidity function ($-H_0$) was observed (Table 2).

(iv) A change in the ionic strength of the medium had no effect, but an increase in acetic acid content of the medium enhanced the reaction rate (Table 3). Further the plot of $\log k_1'$ against reciprocal of the dielectric constant of the medium is linear.

(v) Addition of reaction mixture to an aqueous acrylamide/acrylonitrile solution did not initiate polymerization.

(vi) The rate data on temperature effect in aqueous-acetic acid media have been studied in the range 293 to 333 K. The activation parameters calculated from least-square slopes of $\log k_1'$ against $1/T$ plots are presented in Table 4.

(vii) The rate of the reaction increased when deuterium replaced either the α- or the β-proton {the rate constants ($10^4 \times k_1$ s^{-1}) are: cinnamic acid α-H = 1.12, cinnamic acid α-d = 1.418 and cinnamic acid β-d = 1.419}.

Table 2. Dependence of rate constant $10^4 \times k_1'$ [s^{-1}] on acid concentration. [BrO_3^-] = 0.001 M; [substrate] = 0.01 M; [Tl(III)] = 0.005 M; HOAc–H_2O = 1 : 1% (v/v); temp. = 40°C

[Acid] M	Acrylic acid	Crotonic acid	Cinnamic acid	Vinyl acetic acid	Itaconic acid
Sulphuric acid					
0.50	0.55	0.28	0.31	1.31	0.30
0.75	1.06	–	–	2.47	–
1.00	2.39	1.05	1.12	5.01	0.61
1.50	6.10	2.88	2.54	14.22	1.67
2.00	13.22	6.40	5.40	36.05	3.22
2.50	–	15.36	11.55	–	8.46
3.00	–	32.00	28.68	–	17.71
n*	1.30	1.26	1.22	1.42	1.31
w*	−4.62	−3.50	−3.78	−2.79	−2.72
Perchloric acid					
0.5	0.30	–	0.21	1.23	–
1.0	1.85	0.38	0.92	4.89	0.43
1.5	4.22	0.89	2.03	13.82	0.91
2.0	10.16	1.97	4.80	33.47	1.79
2.5	19.47	4.01	10.50	82.51	3.82
3.0	40.28	8.64	22.60	–	11.79
n*	1.26	1.30	1.24	1.41	1.49
w*	−5.76	−4.23	−2.48	−3.17	−2.77

* Slopes obtained from Hammett (n) and Bunnett (w) plots.

Table 3. Dependence of rate on dielectric constant of the medium.
[Substrate] = 0.01 M; [$KBrO_3$] = 0.001 M; [H_2SO_4] = 1.0 M;
[$Hg(OAc)_2$] = 0.005 M; temp. = 40 ± 0.1°C

H_2O–HOAc % (v/v)	$10^4 \times k_1$ [s^{-1}]				
	Acrylic acid	Crotonic acid	Cinnamic acid	Vinyl acetic acid	Itaconic acid
30–70 (26.4)*	10.86	5.76	4.16	23.02	2.72
40–60 (33.1)	5.76	2.11	2.00	11.32	1.13
50–50 (39.8)	2.39	1.06	1.12	5.01	0.61
60–40 (46.5)	1.15	0.59	0.72	2.43	0.28
70–30 (53.2)	0.48	0.30	0.42	1.01	0.13
80–20 (59.9)	0.23	0.18	0.20	0.62	–

* Dielectric constant of the media calculated by an approximate validity method.

Table 4. Thermodynamic parameters for the oxidatic cleavage of unsaturated carboxylic acids by acid bromate.
[H_2SO_4] = 1.0 M; [$KBrO_3$] = 0.001 M; [substrate] = 0.01 M; [$Hg(OAc)_2$] = 0.005 M; Dielectric constant of the medium = 39.78; temp. = 40°C

Substrate	$k_1 \times 10^5$ [s^{-1}]	E_a [kJ $mole^{-1}$]	$\Delta H^{\neq}$ [kJ $mole^{-1}$]	$-\Delta S^{\neq}$ [J/mol K]	$\Delta G^{\neq}$ [kJ/mol]
Acrylic acid	23.91	35.24	32.64	210.4	98.40
Crotonic acid	10.55	51.04	48.44	166.7	100.65
	(3.87)	(69.61)	(67.01)	(103.6)	(99.45)
Angelic acid	10.23	54.69	52.08	146.7	99.41
Tiglic acid	9.98	51.87	49.27	162.3	98.80
Cinnamic acid	11.21	85.07	82.47	57.7	100.51
	(10.86)	(83.24)	(80.64)	(61.8)	(99.83)
α-methyl cinnamic acid*	21.93	76.57	73.96	79.1	98.74
α-phenyl cinnamic acid*	14.18	82.31	79.70	64.3	99.83
Vinyl acetic acid	50.13	64.12	61.52	112.6	99.38
Itaconic acid	6.12	73.15	70.54	100.8	104.52

* 80–20 HOAc–H_2O % (v/v) and 0.5 M H_2SO_4

Values in parenthesis are obtained in 1.0 M perchloric acid

Discussion

The reduction of bromate with excess substrate is autocatalytic in character. The fast reaction (Fig. 2) is attributed to Br_2 addition to the ethylenic bond and is proved by two independent ways. (i) Under similar conditions the observed rate constant ($k_1' s^{-1}$) for bromine addition is also the same for the second part of the bromate oxidation. (ii) Initial addition of KBr completely suppresses the first part of the bromate reaction and the observed rate constant is nearly the same as that obtained either for the second stage of the bromate oxidation or for the bromine addition reaction under identical conditions. These observations support the bromine interference in acid bromate–olefinic acid system.

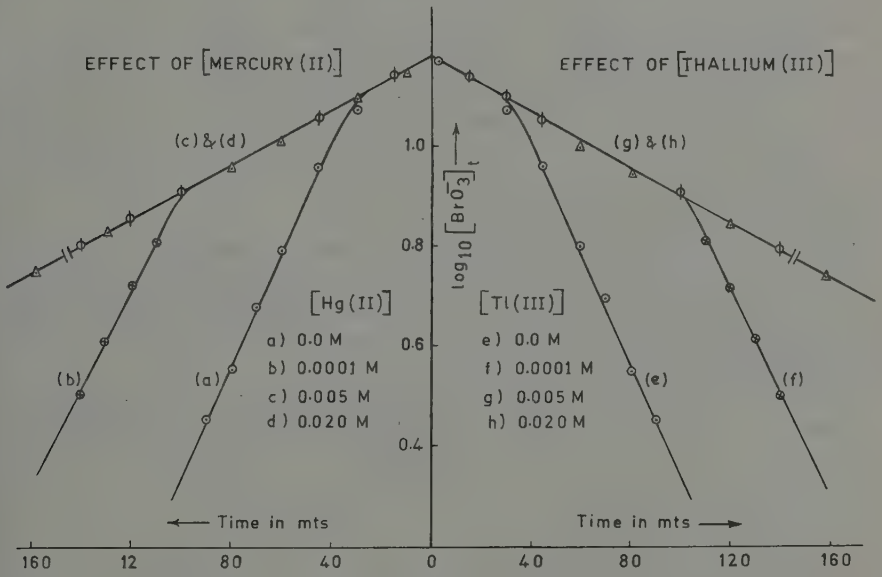


Fig. 2. Effect of mercury(II) and thallium(III) concentrations on the acid bromate oxidation of unsaturated carboxylic acids.
[substrate] = 0.01 M; $[H_2SO_4]$ = 1.0 M; $[KBrO_3]$ = 0.001 M;
Acetic acid–Water = 50–50% (v/v) and temp. = 40°C

To avoid Br_2 interference in the reaction, the product Br^- ion was trapped by employing appropriate bromide ion complexing agents like mercury(II) or thallium(III), which bind the Br^- ions as and when they form. In the presence of bromide ion scavenger (Hg^{2+}/Tl^{3+}) the liberation of bromine, the second part of bromate oxidation was suppressed, the slower first part was observed from the beginning to over three half-lives.

Before further discussion, it is necessary to clarify a few points in connection with thallium(III) ion. Tl(III) is a two-electron oxidising agent; the standard redox potential of $Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$ couple is 1.25 V. Despite the high value Tl^{3+} is inert against many

reducing agents. This is the reason why Tl^{3+}/Tl^{+} couple, albeit its redox potential is satisfactory, cannot function as a catalyst in Br(V) oxidations.

The rather high thermodynamic oxidizing power of Tl(III) is reduced considerably by bromide ions present always, though in varying concentration, since they form rather stable complexes with thallium(III).

Similarly in the presence of mercury(II), bromide ions formed in the reaction react with mercury(II). The complex stability data [2] for thallium(III) and mercury(II)bromo-complexes are given in Table 5.

Table 5

Metal ion	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Thallium(III)	9.62	17.06	22.59	26.73
Mercury(II)	9.41	17.98	20.74	22.23

In the present study of olefinic acid–bromate system, no free radicals were obtained as is evidenced in Hg^{2+} oxidations [3] and the initial rates were similar even in the presence and absence of Hg(II) (also with Tl^{3+}).

On the basis of the these considerations, it can be taken for certain that in the present system, Hg^{2+} and Tl^{2+} behave only as bromo-complex forming metal ions and their effect on the bromate oxidations is displayed by their complex forming ability. It is also observed that the change in mercury(II)/thallium(III) concentration over a ten-fold range resulted the same rate constant (Fig. 2).

There was no evidence for the protonation of olefinic acids in moderate mineral acid solutions [4, 5]. The substrates used dissociate slightly and it is probable that bromate ions in the medium of $H_2SO_4/HClO_4$ react prevailingly with the undissociated molecules. This is also substantiated by the report of SIMANDI and JAKY [6].

In acid solutions bromate exists as:

$$BrO_3^- + H^+ \overset{K_4}{\rightleftharpoons} HBrO_3, \tag{4}$$

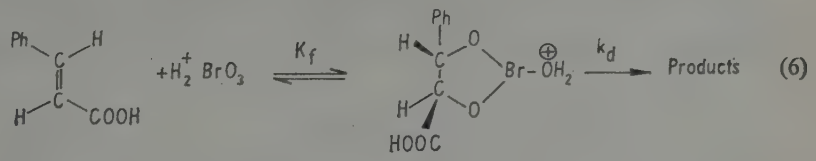
$$HBrO_3 + H^+ \overset{K_5}{\rightleftharpoons} H_2^+BrO_3, \tag{5}$$

This is also in accord with the suggestions of WRIGHT and BARTON [7]. GUTTMANN and ANBAR [8], that in moderately strong acid solutions $H_2^+XO_3$ is the existing form of halate ion. As the $[H^+]$ increases $H_2^+BrO_3$ formation is favoured and hence the increase in rate. The oxidation can therefore be assumed to be taking place by Br(V) in the form of $H_2^+BrO_3$.

Propionic acid and 3-phenyl propionic acid are not susceptible for bromate oxidation. Whereas, the easy susceptibility of unsaturated acids to acid bromate oxidation indicates the participation of ethylenic bond in the oxidation process.

The results of deuterium substitution are entirely consistent with a mechanism in which ester [I] is an intermediate in the oxidation of cinnamic acid. The rate of reaction

increased when deuterium replaces α-or β-proton of the olefinic acid. This suggests that the hybridisation of both carbon atoms is changing from sp^2 to sp^3 and the transition state is symmetrical with respect to the extent of re-hybridisation of both carbons.



(6)

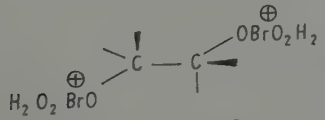
[I]

If attack had taken place at only one of the carbons before the transition state is achieved, it would have been expected to produce an inverse isotopic effect only at that carbon. For example, in CrO_2Cl_2 oxidation of styrene only β-carbon isotopic effect was exhibited [9] suggesting that the rate determining reaction produces a carbonium ion where α-carbon remains as sp^2 [eq. (7)]

$$PhCH{=}CH_2 + CrO_2Cl_2 \rightarrow \overset{\oplus}{P}hCHCH_2OCrOCl + Cl^- . \qquad (7)$$

On the other hand, the identical effects observed for the oxidation of cinnamic acid α-*d* and cinnamic acid β-*d* by acid bromate are more consistent with the formation of an intermediate as in eq. (6).

The other possibility will be the formation of a diester [II], but, this intermediate is eliminated on the basis of bromate dependence which indicates that the transition state of the reaction involves only single bromate molecule.



[II]

The formation of bromate ester [I] is visualised as occurring through an electrophilic attack of $H_2^+BrO_3$ at the ethylenic bond of the substrate. The large negative activation entropy values point to a high degree of ordering the transition state which is also consistent with the formation of a short lived (cyclic) intermediate [I] containing Br(III).

The activation enthalpies and entropies of oxidation of nine unsaturated acids are linearly related. The correlation was tested and found to be genuine by applying Exner's criterion [10]. The iso-kinetic temperature (β) computed from this plot is 334 K. Current views do not attach much physical significance to iso-kinetic temperature. The linear correlation, however, implies that all the unsaturated acids are oxidised by the same mechanism and the change in the rate are governed by changes in both enthalpy and entropy of activation.

If the equilibrium concentration of ester intermediate is invoked, the proposed mechanism leads to the following rate expression:

$$-\frac{d[BrO_3^-]_T}{dt} = \frac{k_d K_f K_4 K_5 [sub][H^+]^2 [BrO_3^-]_T}{1 + K_4[H^+] + K_4 K_5 [H^+]^2 + K_4 K_5 K_f [sub][H^+]^2}. \quad (8)$$

Dividing the rate with $[BrO_3^-]_T$, taking reciprocal and rearranging eq. (8) we get eq. (9).

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_d K_5 K_f [H^+]\{1 + K_4[H^+]\}[sub]} + \frac{1}{k_d}. \quad (9)$$

K_4 and K_5, 0.51 and 0.209 respectively are the protonation constants of bromate at 40°C [11, 12].

At constant acid (= 1 M) the eq. (9) is reduced to eq. (10).

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{0.315 K_f k_d [sub]} + \frac{1}{k_d}. \quad (10)$$

According to eq. (10), $1/k_{obs}$ against 1/[substrate] should be linear with a definite intercept. Such a realisation supports the proposed mechanism. It is also evident from eq. (10) that from slope and intercept data, k_d (decomposition constant of the intermediate complex) and K_f (formation constant of the complex) are calculated and recorded in Table 6.

Table 6. Formation (K_f) and decomposition (k_d) constants of the intermediate complex in acid bromate-unsaturated carboxylic acid reaction*

Substrate	K_f [litres/mol]	$k_d \times 10^4$ [s^{-1}]
Acrylic acid	13.20	15.15
Crotonic acid	15.12	8.69
Cinnamic acid	29.40	4.16
Vinylacetic acid	89.81	20.07
Itaconic acid	5.70	4.35

* Conditions as in Fig. 1

Structure and Reactivity

Under the present experimental conditions maleic and fumaric acids are not susceptible to oxidation. The higher reactivity of acrylic acid than that of maleic and fumaric acids deserves comment. An extra carboxylic group attached to the sp^2 carbon in the latter acids decreases the nucleophilic ability by conjugation, and further the reactivity. The higher reactivity of acrylic acid over itaconic acid can be explained in the same way: the extra —CH_2COOH group in itaconic acid reduces the electron density at the ethylenic bond, as it is an electron with-drawing group. The above argument is supported by the faster reactivity of vinyl acetic acid over acrylic acid when their reactivities are compared.

Although polar effects cannot be fully excluded, the drop of reactivity, acrylic acid > crotonic acid ~ cinnamic acid > α-phenyl cinnamic acid, seems mainly due to steric reasons viz., methyl or phenyl substitution.

In summary the factors governing the oxidative reaction rates are multifarious (electrostatic, electronic and steric effects), none alone can play a predominant role over a wide range of substrates.

Acknowledgements

The author is grateful to Prof. E. V. Sundaram, Head, Department of Chemistry for illuminating discussions and encouragement.

References

[1] Latimer, W. A.: Oxidation Potential second edn. Prentice Hall, Ind., Englewood Cliff's New York, N.Y. (1952).
[2] Sillen, L. G., and A. E. Martell: Eds. Stability constants of Metal ion complexes. The Chemical Soc., London (1964).
[3] Robert, R. G.: J. Org. Chem. **26** (1976) 238.
[4] Brand, M. J., and B. Fleet: J. Electro anal. Chem. **16** (1969) 341.
[5] Larson, J. W., and P. A. Bouis: J. Org. Chem. **38** (1973) 1415.
[6] Simandi, L. I., and M. Jaky: J. Amer. chem. Soc. **98** (1976) 1995.
[7] Barton, A. F. M., and C. A. Wright: J. chem. Soc. (A) (1968) 1749.
[8] Anbar, M., and S. Guttmann: J. Amer. chem. Soc. **83** (1961) 474.
[9] Freemann, F., and N. J. Yamachika: J. Amer. Chem. Soc. **94** (1972) 1214.
[10] Exner, O.: Nature (London) **201** (1964) 488 and Collect. Czech. Chem. Commun. **29** (1964) 1094.
[11] Sanjeeva Reddy, Ch., and E. V. Sundaram: Int. J. chem. Kinet. **15** (1983) 307.
[12] Sanjeeva Reddy, Ch., and E. V. Sundaram: Indian J. Chem. **26A** (1987) 118.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 1020–1022

Medizinische Akademie Erfurt

Rhythmic Precipitation (Liesegang Rings) in Gases

By **L. Senf**[1]

With 2 Figures

(Received 20th March 1988;
in rev. version 18th April 1988)

Zusammenfassung

Diffundieren Salzsäure- und Ammoniakdämpfe in Röhren gegeneinander, so bildet sich kein kontinuierlicher Niederschlag von Ammoniumchlorid, sondern die Verbindung scheidet sich in Ringen oder Spiralen, die an Liesegang-Ringe bei der Diffusion in Gelen erinnern, an der Wand ab. Als determinierend für den Abstand zwischen den Ringen erweist sich die Menge des im jeweils vorhergehenden Ring abgeschiedenen Ammoniumchlorids, somit läßt sich die Bildung dieser schönen Strukturen durch das Zusammenwirken von Wanderung der Grenzfläche und Abscheidungskinetik erklären.

In search of an experimentally rather simple system for the formation of spatial structures, I met with a publication of the year 1923 [1]. McGuigan and Brough reported: "Concentrated HCl was placed in a small flask, and this connected with an upright glass tube 75 cm long and 2 cm in diameter. The upper end of the tube was plugged with cotton and a few cubic centimeters of strong ammonia water were dropped on the cotton. On standing overnight practically the whole length of the tube was covered with bands of ammonium chloride."

This experimental arrangement has in principle scarcely been changed in the own experiments. Only the glass tubes were kept gastight by ground glass stoppers, adapted to contain fuming hydrochloric acid (37%) resp. ammonia water (25%).

In the following the observed phenomena are qualitatively described, and an attempt of interpretation is presented. For the most use was made of a glass tube, 67 cm in length with an inner diameter of 1.4 cm. After loading the stoppers with 0.5 cm^3 each of the fluids — in the most simple case HCl below and NH_3 above —, it took about 5 minutes until formation of a first white ring of NH_4Cl. If the course of events were exclusively ruled by Graham's law, the travelling distances s_i and molar masses M_i would be related to each other by $s_1/s_2 = \sqrt{M_2/M_1}$, i.e. about $\sqrt{2}$ in case of HCl and NH_3. This ratio has indeed sometimes been found; the disturbances, however, are to great to infer further statements herefrom. After formation of the first ring, the boundary is moving downwards to the acid with continuing ring formation and with constant velocity (ca. 5 cm/h) (Fig. 1). Shortly before arriving at the acid the speed recedes, and the ring pattern becomes correspondingly denser. The average density amounts to 16 rings per cm, the mean ring width was 0.27 ± 0.16 mm, the mean distance between the rings (from centre to centre) 0.63 ± 0.35 mm, measured on photos in tenfold magnification of the silhouettes according to the touching method. Enzymatic determination of the ammonia content resulted in an average concentration of $6 \cdot 10^{16}$ mol-

[1] Dr. Lothar Senf, Medizinische Akademie Erfurt, Klinik für Innere Medizin, Isotopenlabor, Haus 9, Nordhäuser Straße 74, Erfurt, DDR-5010.

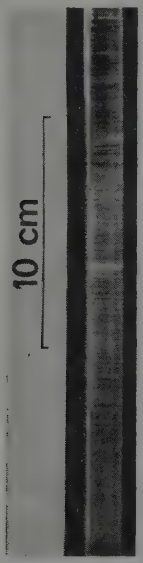


Fig. 1.
Rings of NH_4Cl, formed in counter-current diffusion and ensuing reaction between vapours of hydrochlorid acid and ammonia water; NH_3 above, HCl below

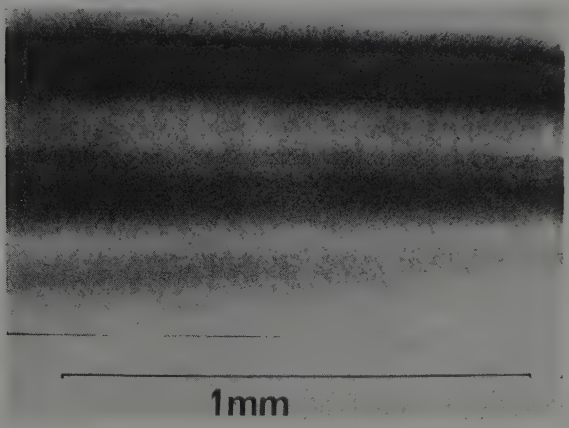


Fig. 2.
NH_4Cl structures in an horizontal quartz-cell. Photo taken by means of an inverted microscope

ecules of NH_4Cl per ring. In this method the demarcation of the single rings comprises some subjectivity, not at least because the single rings exhibit interior structures (cf. Fig. 2). Microdensitometric evaluation of the ring densitites, e.g., yielded on average double the number of peaks per length unit. Number and pattern of the rings are not only depending on temperature, but also on the deposition matrix; only the fact of ring formation is independent from these influences. Correspondingly, the same phenomenon could be observed in dialysis tubes of polyvinylchloride. It is also interesting to note the ageing of the rings: They remain stable for weeks and months with ensuing slow fading and transformation into thermodynamically more stable granules. Some further observations are refered to in terms of catch-words:

1. In thin tubes membranes may grow up, in thick tubes beneath rings also helices are formed.
2. Because of the minor diffusivity of hydrogen chloride, the rings are preceding into the direction of hydrochloric acid (as it is well known from deposits on laboratory bottles). If HCl is placed above in the tube, the travelling direction of the boundary will be inverted from downwards (gravity) to upwards. In the beginning of ring formation instabilities occur.
3. Ring formation takes place on convex and concave surfaces likewise, and in horizontal tubes as well.
4. Rings are formed in other similar systems too, e.g. in hydrochloric acid/triethylamine and in formic acid/ammonia, in the latter case with inferior quality however.
5. If the tubes are presaturated with HCl resp. NH_3, and the other component is introduced to diffuse, ring formation occurs as well, however only above a certain threshold concentration. After exhaustion of the presaturated gas, only a faint front of mist precedes.

Quantitative analysis of the results is difficult. It is known that the gas-phase reaction between NH_3 and HCl comes to an end within a temporal range of seconds, and that, via monomeric NH_4Cl, solid NH_4Cl is formed with a broad distribution of particle diameters [2]. As the decisive point emerges from the present investigation the interaction between the progression of the deposition boundary and the precipitation of solids on the tube surface.

Thus zones of high and low saturation of crystal seeds are peridoically arising over again. Some understanding of the deposition mechanism results from correlation analysis of the ring widths and distances. Correlation on the 5% confidence level exists between the ring width and the preceding distance, whilst the ring width and the following distance are correlated with an error probability less than 0.1%. The distances are consequently determined by the widths, i.e., the more has been deposited, the longer it takes until the next deposition. Any auto-correlation for the widths resp. distances alone does not exist; that means, "the system has no memory". The distribution of the ring distances is following from the ring widths, both are similar, their distribution functions are asymmetric (Pearson's skewness $s_w = 0.22$, $s_d = 0.31$).

Although the described phenomenon offers experimentally simple realization for qualitative observation, it nevertheless implies great theoretical difficulties. Its more profound, molecular analysis would require the knowledge of more molecular parameters as well as extensive model computations, as these have been reported by Dee [3] for the AgCl system. (Vide there also for further literature on precipitation patterns.)

Many thanks are due to all collegues and friends who helpfully assisted me.

References

[1] McGuigan, H., and G. A. Brough: J. Biol. Chem. **58** (1923) 415.
[2] Countess, R. J., and J. Heicklen: J. Phys. Chem. **77** (1973) 444.
[3] Dee, G. T.: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 275.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 1023–1030

Sektion Mathematik, Rechentechnik und ökonomische Kybernetik der Technischen Hochschule Ilmenau

Eine erste graphentheoretische Bemerkung zur Resonanztheorie benzenoider Kohlenwasserstoffe

Von **P. John**[1]

Mit 10 Abbildungen (Eingegangen am 11. Dezember 1987)

Abstract

A simple sufficient condition in connection with Clar's theory for benzenoid hydrocarbons which are resonant is proved.

In addition, we propose a simple algorithm which allows to decide the alternative whether or not a given benzenoid hydrocarbon is fully resonant.

Einführung

E. Clar [1, 2, 3] untersuchte erstmals systematisch die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften benzenoider Kohlenwasserstoffe und führte das Konzept der resonanten Sechsecke ein.

Eine Vielzahl[2] experimenteller Daten [3–6] und theoretischer Abhandlungen [7–11] untermauern das Clar'sche Konzept. Die von H. Hosoya und T. Yamaguchi [12] angegebenen generalisierten Clar-Formeln sind theoretisch interessant (siehe auch [13]). Auch eine Reihe mathematischer Fragestellungen werden untersucht ([14] und Zitate hierin).

Mit der Clar'schen Theorie verbindet sich insbesondere der in der Chemie bekannte und vielschichtige Begriff der „Aromatizität", dessen Inhalt und Wandel Gegenstand von [15, 16] ist. Wird die „Aromatizität" eines BH-s auf die „Aromatizität" seiner Sechsecke bezogen, so findet man dafür (relative) Indizes [10, 17–19], die auch Aussagen über das reaktive Verhalten eines BK-s gestatten.

In dieser Arbeit soll ein grundlegendes, mit der Clar'schen Theorie im Zusammenhang stehendes (zwischen „lokaler" und „globaler Aromatizität" vermittelndes) Theorem bewiesen werden.

1. Definitionen

Unter E sei die euklidische Ebene zu verstehen, in der eine Richtung als „Vertikale" ausgezeichnet ist, so daß von „oben" und „unten" gesprochen werden kann.

Eine hexagonale Zelle (kurz: Zelle) ist ein endliches ebenes Gebiet, welches durch ein gleichseitiges Sechseck der Seitenlänge l berandet wird.

[1] Dr. Peter John, Technische Hochschule Ilmenau, Sektion Mathematik, Rechentechnik und ökonomische Kybernetik. Am Ehrenberg, PSF 327, Ilmenau, DDR-6300.

[2] Die Literaturangeben erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Ein hexagonales System (*HS*) ist ein endlicher, zweifach zusammenhängender ebener Graph, in dem jedes endliche Gebiet eine Zelle ist.

Ein Linearfaktor (*l*-factor, perfect matching) (*PM*) eines Graphen G ist eine Menge paarweise disjunkter Kanten von G, die alle Knotenpunkte überdecken.

Sei G ein Graph und M ein *PM* von G. Wie üblich denken wir uns die Kanten von G, die zu M gehören bzw. nicht gehören rot bzw. blau gefärbt (in den Abbildungen fett bzw. nicht fett gezeichnet).

2. Chemischer Hintergrund

Die Strukturformel eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs (BK) besteht aus einem hexagonalen System H, welches durch die Kohlenstoffatome aufgespannt wird, und aus hängenden Kanten, so daß jedes Kohlenstoffatom, welches nur einer Zelle (oder mehr als einer Zelle) angehört, mit genau einem (oder mit keinem) Wasserstoffatom verbunden ist (Abb. 1); H werde als Skelett von *BK* bezeichnet.

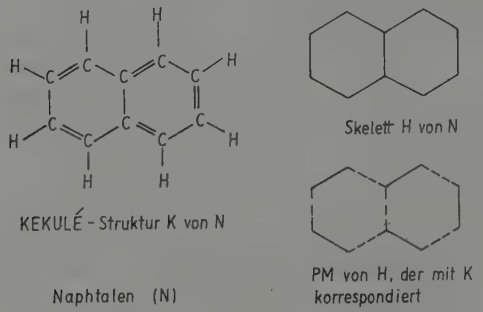


Abb. 1

Nach dem Kekulé-Modell eines BK-s repräsentieren die Kanten von H Einfach- oder Doppelbindungen. Die Doppelbindungen bilden ein *PM* in H (Abb. 1).

3. Das Theorem

Sei $H = (V, E)$ ein HS mit der Knotenpunktmenge $V = V(H)$ und der Kantenmenge $E = E(H)$; die Kontur $K = K(H)$ von H setzt sich zusammen aus denjenigen Kanten, die auf dem Rand von genau einer Zelle von H liegen, und aus denjenigen Knotenpunkten, die mit diesen Kanten inzidieren. Die Kontur ist also der das unendliche Gebiet berandende Kreis (Abb. 2). Die Knotenpunkte von H denken wir uns weiß oder schwarz gefärbt, so daß adjazente Knotenpunkte unterschiedliche Farbe haben.

Seien C ein beliebiger Kreis von H und H_C derjenige Untergraph von H, welcher C als Kontur besitzt. Hat H ein *PM* M_C derart, daß C einen rot-blau alternierenden Kreis

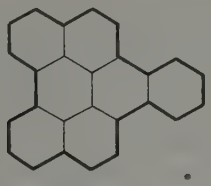


Abb. 2 Kontur

bildet, so wollen wir den in H enthaltenen Bereich H_c resonant nennen. Insbesondere ist H resonant, falls $C = K(H_C = H_K = H)$ ist.

Theorem

Wenn ein hexagonales System H resonant ist, so ist jede Zelle Z von H resonant.

4. Beweis des Theorems

Zunächst orientieren wir die gemäß $M_k = M$ gefärbte Kontur K im positiven Sinne und zerlegen die Menge der orientierten Kontur-Kanten, gemäß den 6 auftretenden Richtungen, in zwei Klassen IK' und IK'' (Abb. 3).

Abb. 3

Beobachtung

(a) Alle Kanten der Klasse K' haben die gleiche Farbe – rot oder blau – und alle Kanten der Klasse K'' die andere Farbe – blau bzw. rot.
(b) Durch Umfärbung (Vertauschung der Farben) längs K geht M in ein anderes $PM\,M'$ über, wobei die Klassen IK' und IK'' vertauscht werden.

Zum Beweis von (a) durchlaufen wir K und stellen fest, welche Farb- und Richtungsänderungen beim Übergang von einer orientierten Kante zur folgenden gleichzeitig auftreten können (Abb. 4).

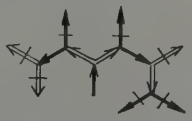


Abb. 4. (Eine durchstrichene orientierte Kante bedeutet: eine Kante dieser Richtung haben wir bereits betrachtet, wir brauchen das Bild nicht fortzusetzen)

Es ist nun unmittelbar einzusehen, daß sich die Klassen reproduzieren, d. h., daß zwei Konturkanten gleicher Klasse auch gleiche Farbe haben.

Teil (b) der Beobachtung ist unmittelbar klar.
Damit ist die Beobachtung bewiesen.

Folgerung

Sei Z^* eine beliebige Zelle von H. Vom Mittelpunkt von Z^* ausgehend folgen wir den drei Strahlen S_1, S_2, S_3 (s. Abb. 5), bis wir zum ersten Mal K treffen. Dann haben die drei getroffenen Konturkanten die gleiche Farbe, sagen wir f. Drehen wir die drei Strahlen je um 60° im positiven Sinne, so daß sie in Strahlen S_1', S_2', S_3' übergehen, so haben auch die von diesen getroffenen Konturkanten die gleiche (und zwar die von f verschiedene) Farbe.

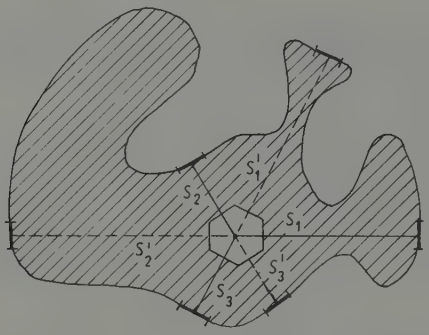


Abb. 5. (—: rot; – : blau; gilt auch für die Abb. 6–9)

Nun wählen wir eine Zelle Z willkürlich aus und finden – bis auf Drehungen – eine der folgenden fünf Situationen vor (Abb. 6):

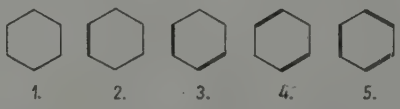


Abb. 6

Von M ausgehend werden wir H so umfärben, daß M in ein anderes PM M^* übergeht, bezüglich dessen die Randkanten von Z ein rot-blau alternierendes Sechseck bilden.

Im 5. Fall ist nichts zu tun. Der 4. Fall bedarf einer Sonderbetrachtung.

In den ersten drei Fällen verfahren wir wie folgt:
Gemäß Abb. 5 zeichnen wir drei Strahlen so ein, daß jede der roten Kanten von Z von einem der Strahlen getroffen wird (im 1. Fall können wir jedes der beiden Strahlentripel benutzen). Dabei können wir es stets so einrichten, daß die drei Konturkanten, die von den Strahlen (als erste) getroffen werden, ebenfalls rot sind (man beachte die beiden PM-s M und M', Beobachtung (b)). Sei e eine der drei Randkanten von Z, die von einem der Strahlen getroffen wird: ist diese rot, so haben wir nichts zu tun, ist diese jedoch blau, so treffen wir die in Abb. 7a dargestellte Situation an, wobei e' die erste

von S getroffene rote Kante ist (eine solche muß es geben, weil die erste von S getroffene Konturkante rot ist). Durch Umfärben längs des dargestellten rot-blau alternierenden Kreises erreichen wir, daß e rot wird, während sich die Farben der übrigen Randkanten von Z nicht ändern (Abb. 6b).

Offenbar können die erforderlichen drei, zwei bzw. eine Umfärbungen (Fall 1, 2 bzw. 3) unabhängig voneinander durchgeführt werden, und wir erhalten so die gewünschte alternierende Färbung für die die Zelle Z berandenden Kanten.

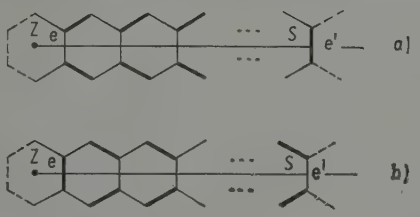


Abb. 7

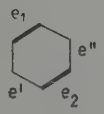


Abb. 8

Im 4. Falle (Abb. 8) unterscheiden wir drei Unterfälle:

1. Beide Kanten e_1, e_2 liegen auf K. Dann setzt sich K aus den Kanten e_1, e_2 und zwei Wegen zusammen. Jeder der beiden Wege hat Endknotenpunkte gleicher Farbe, ist also ein Weg gerader Länge. Jedoch können die Kanten eines Weges gerader Länge nicht so rot-blau alternierend gefärbt werden, daß seine Endkanten gleiche Farbe (blau) haben – ein Widerspruch. Dieser Fall kann also nicht eintreten.
2. Genau eine der Kanten e_1, e_2 – sagen wir e_1 – liegt auf K. Also liegt e_2 nicht auf K, und damit liegen auch e' und e'' nicht auf K. Nun färben wir längs K um: dann wird e_1 blau, während e_2 rot bleibt. Damit ist dieser Fall auf einen der Fälle 2, 3 oder 5 zurückgeführt.
3. Weder e_1 noch e_2 liegt auf K. Dann sind alle in Abb. 9 gezeichneten Kanten vorhanden, und keine von ihnen liegt auf K. Nun konstruieren wir einen rot-blau alternierenden Weg W wie folgt (Abb. 9):

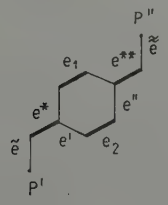


Abb. 9

W enthält das Wegstück $\tilde{e}$, e^*, e', e_2, e'', e^{**}, $\tilde{e}$ zwischen P' und P'', welches von P' aus nach unten und von P'' aus nach oben alternierend (und damit eindeutig) fortgesetzt wird, bis der so gewonnene Weg unten bzw. oben, jeweils auf einer blauen senkrechten Kante, K erreicht – das sei der Weg W.

Wir schließen W über einen der beiden Wege, in die K durch die Endpunkte von W zerlegt wird (diese haben notwendig ungerade Länge), zu einem rot-blau alternierenden Kreis, und färben längs dieses Kreises um. Dadurch geht Z in eine Zelle vom Typ 5 über.

Damit ist die Aussage des Theorems bewiesen. □

Das Theorem bietet die Möglichkeit, auf algorithmischem Weg relativ schnell zu entscheiden, ob ein *HS* resonant ist oder nicht.

5. Algorithmus

Ein Knotenpunkt eines Graphen G ist ein isolierter Knotenpunkt, falls er mit keiner Kante von G inzidiert.

Sei H ein *HS*. Werden in H alle auf der Kontur K von H liegenden Knotenpunkte gelöscht, so gehe H in den Graphen $H^K = H - K$ über; man beachte, daß H^K nicht notwendig zusammenhängend ist und hängende Kanten haben kann. Offenbar ist H genau dann resonant, wenn H^K (wenigstens) ein *PM* hat. Die Existenz eines *PM*'s in H^K kann folgendermaßen untersucht werden:

(1) Überprüfe, ob H^K einen isolierten Knotenpunkt hat. Falls ja, so hat H^K kein *PM*; falls nein, so gibt es in H^K entweder
   (a) wenigstens eine hängende Kante oder
   (b) keine hängende Kante.
   Falls (a) vorliegt, so gehe zu (2) und im Falle (b) setze $H^K = \tilde{H}^K$ und gehe zu (4).
(2) Lösche beide mit einer hängenden Kante von H^K inzidierenden Knotenpunkte. Der Restgraph hat genau dann ein *PM*, falls H^K ein *PM* besitzt.
(3) Führe Schritt (2) so oft aus, bis ein Restgraph $\tilde{H}^K$ übrig bleibt, der entweder
   (a) wenigstens einen isolierten Knotenpunkt hat oder
   (b) der leere Graph ist oder
   (c) aus Komponenten besteht, die *HSe* sind bzw. in denen *HSe* über Wege verbunden sind.
   Falls (a) zutrifft, so gehe zu (1). Trifft (b) zu, so hat $\tilde{H}^K$ genau ein *PM*.
   Liegt Fall (c) vor, so gehe zu (4).
(4) Überprüfe, ob jede Komponente von $\tilde{H}^K$ ein *PM* hat. Dafür ist der von H. SACHS [20] (siehe auch [21]) gegebene einfache Algorithmus geeignet.

In Abb. 10 sind die *HSe* H_1, H_2, H_3, H_4 gegeben, wobei in H_i, $i = 1, 2, 3, 4$, die Graphen H_i^K fett eingezeichnet sind. Unter Anwendung von (1) bis (4) finden wir: H_1^K, H_2^K haben kein *PM*, während H_3^K, H_4^K ein *PM* besitzen. Demzufolge sind H_1, H_2 nicht resonante und H_3, H_4 resonante *HSe*.

6. Frage

Läßt sich das Theorem auch auf beliebige zweifach zusammenhängende paare ebene Graphen G sinngemäß erweitern?

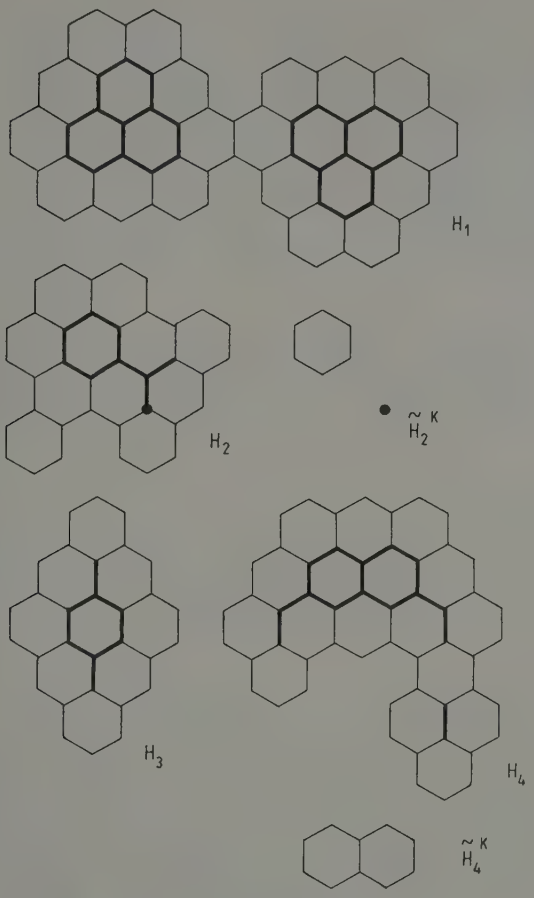


Abb. 10

Schrifttum

[1] CLAR, E., und M. ZANDER: J. Chem. Soc. **1958** 1861.
[2] CLAR, E.: Chimia **18** (1964) 375.
[3] CLAR, E.: Polycyclic Hydrocarbons, New York: Academic Press 1964.
[4] BIERMANN, D., und W. SCHMIDT: J. Amer. Chem. Soc. **102** (1980) 3163, 3173.
[5] BIERMANN, D., und W. SCHMIDT: Israel J. Chem. **20** (1980) 312.
[6] OBENLAND, S.: Ph. D. Thesen, Universität München 1984, zitiert nach [15].
[7] PAUNCZ, R., und A. COHEN: J. Chem. Soc. (1960) 3288.
[8] POLANSKY, O. E., und G. DERFLINGER: Int. J. Quant. Chem. **1** (1967) 379.
[9] GUTMAN, I., und S. BOSANAC: Tetrahedron **33** (1977) 1809.
[10] AIDA, M., und H. HOSOYA: Tetrahedron **36** (1980) 1317.
[11] HOSOYA, H., M. SHOBU, K. TAKANO und Y. FUJII: Pure et Appl. Chem. **55** (1983) 269.
[12] HOSOYA, H., und T. YAMAGUCHI: Tetrahedron, Letters **52** (1975) 4659.

[13] Ohkami, N., A. Motoyoma, T. Yamaguchi, H. Hosoya und I. Gutman: Tetrahedron **37** (1981) 1113.
[14] Gutman, I., S. Obenland und W. Schmidt: match (Mülheim) **17** (1985) 75 und Zitate hierin.
[15] Hauptmann, S.: Z. Chem. **13** (1973) 361.
[16] Maier, G.: Chemie in unserer Zeit **9** (1975) 131.
[17] Randić, M.: Tetrahedron **31** (1975) 1477.
[18] Herndon, W. C., und M. L. Ellzey: J. Amer. Chem. Soc. **96** (1974) 6631.
[19] John, P.: Z. phys. Chemie **268** (1987) 1195.
[20] Sachs, H.: Combinatorica **4** (1984) 89.
[21] Sachs, H., und H. Zernitz: Wyzsza Szkoła Inz. Zielona Góra, Zeszyty Naukowe **75** (1984) 101.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 1031–1036

Chemistry Department, Dr. Harisingh Gour Vishwavidyalaya, Sagar (India)

Thermogravimetric, IR Spectroscopic and X-ray Diffraction Studies of Ammonia Adsorbed Partially Copper (II)-exchanged Stilbite

By **N. Singhai** and **S. P. Banerjee**[1]

With 2 Figures and 4 Tables (Received 26th July 1987)

Abstract

The properties of partially Cu(II)-exchanged zeolite Stilbite and its ammonia adsorbed derivative have been investigated by IR spectroscopic, thermogravimetric and X-ray Diffraction methods. These studies show that ammonia forms tetraamine complex with Cu(II) ions present in zeolite Stilbite. TG data indicate the sequence of thermochemical processes upto 800°C. Cell parameters have been evaluated from XRD data.

1. Introduction

The work involves the use of a natural zeolite, Stilbite, for preparing its cation-exchanged derivative with Cu(II) ions and using it for the adsorption of ammonia. Characterization of such derivatives have been done to make them useful in catalytic reactions. Copper containing zeolites have shown increased catalytic activity [1, 2].

2. Experimental

The partially Cu(II)-exchanged derivative of Stilbite was prepared by treating the finely powdered form of natural mineral repeatedly with an aqueous solution of copper(II) sulphate pentahydrate. Filtering, washing and air drying resulted in the formation of a light green exchanged derivative of Stilbite. The adsorbed derivative of this exchanged form with ammonia was prepared by the procedure described in an earlier communication [3]. The Cu(II)-exchanged Stilbite was analysed for Na(I), Ca(II) and Al(III) using Varian Techtron AA-6 Atomic Absorption spectrometer. TG analysis of the exchanged and adsorbed samples was carried out in air at a heating rate of 10°C min^{-1} upto 800°C on a thermobalance supplied by FCIL, Sindri. IR spectra of these samples and their residues after heating upto 500°C in a Muffle furnace were recorded in KBr phase between 4000 cm^{-1} and 200 cm^{-1} on a Perkin Elmer IR spectrophotometer. X-ray diffractograms were obtained between 2θ angles of 5° and 70° using a Philips PW1140 X-ray unit and CuK_{α} radiation.

3. Results and Discussion

Compared to the analytical data obtained for Stilbite the Cu(II)-exchanged sample gave 6.76% Al, 1.52% Ca and 0.20% Na as well as a mass loss of 20.0% on TG analysis attributed to dehydration (Table 1). These data indicate that the Na/Al and Ca/Al

[1] Neelu Singhai and Sati Prasad Banerjee, Chemistry Department, Dr. Harisingh Gour Vishwavidyalaya, Sagar (MP) 470003, India.

Table 1. Composition data

Sample	Na%	Ca%	Al%	Si% + O%	H_2O%
1. Stilbite	0.62	4.76	8.15	68.81 (by difference)	17.66
	(0.79)[1]	(5.50)	(9.28)	(64.63)	(19.80)
2. Cu(II)-Stilbite	0.20	1.52	6.76	71.52 (by difference)	20.00

[1] Figures in parentheses are for the ideal composition of Stilbite. $NaCa_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 32\,H_2O$

ratios in the original Stilbite are lowered from 0.09 to 0.035 and 0.40 to 0.15 respectively as a result of cation exchange. Moreover, these correspond to 68.1% exchange of Ca(II) and 67.7% exchange of Na(I) ions by Cu(II) ions.

IR Spectral analysis

IR spectra of Cu(II)-exchanged Stilbite and its NH_3 adsorbed derivative, as also their residues after heating to 500°C, are reproduced in Fig. 1(a) and (b) in the regions 1550–200 cm^{-1} and 3800–1550 cm^{-1} respectively.

While Cu(II)-exchanged Stilbite exhibits typical hydrated structure of a zeolite, its residue after heating shows lattice contraction. In the presence of exchangeable cations

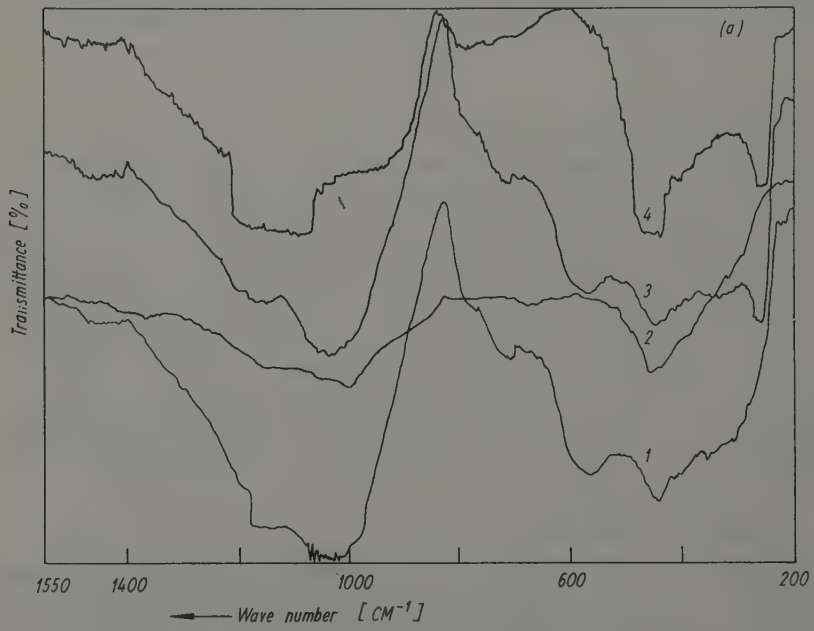


Fig. 1a. IR spectra between 1550 cm^{-1} and 200 cm^{-1} of 1. Cu(II)-Stilbite, 2. Its residue after heating to 500°C, 3. NH_3-adsorbed Cu(II)-Stilbite, 4. Its residue after heating to 500°C

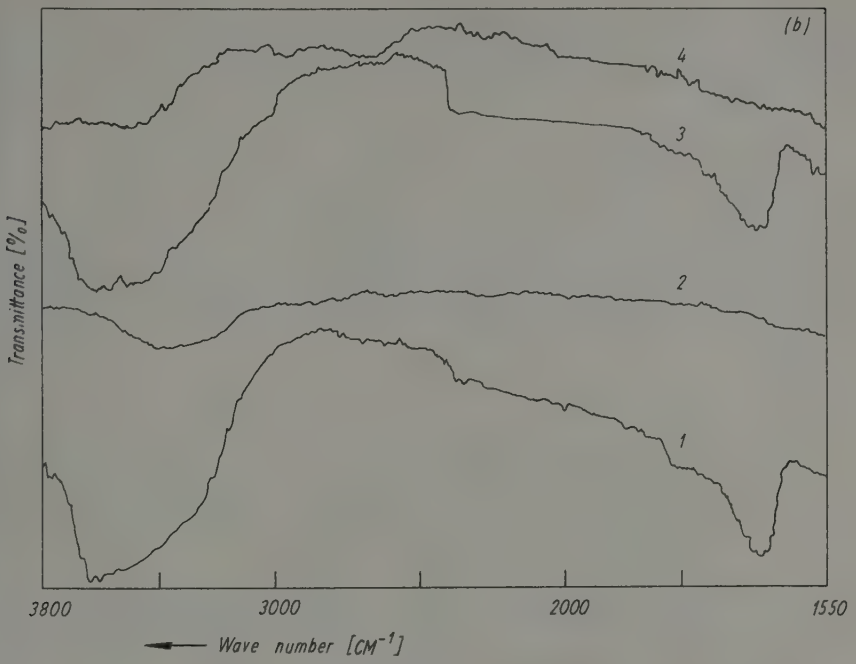


Fig. 1 b. IR spectra between 3880 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} of 1. Cu(II)-Stilbite, 2. Its residue after heating to 500°C, 3. NH_3-adsorbed Cu(II)-Stilbite, 4. Its residue after heating to 500°C

the lattice of Stilbite contracts on heating. Contraction is related to the attractive force of exchangeable cations [4]. Heating effects the loss of physically adsorbed water molecules and the weak band for νOH is shifted from 3640 cm^{-1} to 3420 cm^{-1}. Ammonia adsorption on Cu(II)-Stilbite produces characteristic IR absorption bands at 260 cm^{-1} due to metal-nitrogen linkage and at 1450 cm^{-1} for δHNH. IR bands at 3490 cm^{-1} and 1670 cm^{-1} can be assigned to N—H stretching and N—H bending vibrations respectively besides νOH and δHOH vibrations. Intensity of OH stretching band (3630 cm^{-1}) of Cu(II)-Stilbite is reduced as a result of ammonia adsorption. Square well shaped bands around 1100 cm^{-1} for the external vibration between the (Al, Si)O_4 tetrahedran, especially in the case of heated residue of the NH_3-adsorbed sample, suggest the inclusion of the metal complex in the aluminosilicate cage. On treatment with NH_3 Cu(II) ions are pulled out of the small cavities to form Cu(II) amine complex in the supercage [5].

TG Analysis

The TG plots of Cu(II)-exchanged Stilbite and its ammonia adsorbed derivative are shown in Fig. 2. The Cu(II)-exchanged stilbite starts to lose water around 353 K and dehydration appears to proceed in three steps based on the rate of mass loss. A fairly

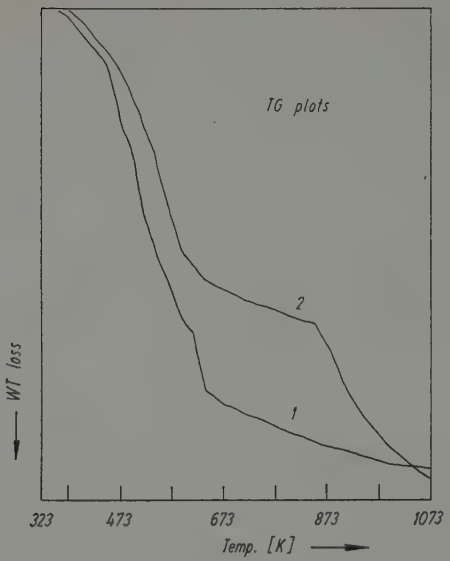


Fig. 2. TG plots of 1. Cu(II)-Stilbite upto 1073 K, 2. NH_3-adsorbed Cu(II)-Stilbite

fast rate of mass loss proceeds upto 613 K followed by a very rapid rate of loss between 613 K and 633 K and a slow rate of loss above 633 K.

The TG plot of ammonia adsorbed derivative of Cu(II)-Stilbite also exhibits the mass loss in three steps. Dehydration gives rise to two distinct steps of mass loss between 353–633 K and 633–853 K. Higher temperature dehydration suggests the presence of more closely held water molecules. Fast mass loss step is observed between 853 and 1073 K suggesting atleast partial desorption of the coordinated and adsorbed species.

Table 2. Thermal data

Sample	Total mass loss [%]	Mass loss steps [%] with Temp. [K]	Rate of reaction from $g(\alpha)$ VS time values for $n = 2$ [$\times 10^{-2}$ min^{-1}]	Activation energy (from $\ln g(\alpha)/T^2$ VS $10^3/T$ value for $n = 2$ [KJ $Mole^{-1}$]
Cu(II)-Stilbite		353–613 [14.04]	5.42	19.68
	20.00	613–633 [2.47]	8.00	55.39
		633–1073 [3.49]	0.88	41.04
Cu(II)-Stilbite		353–633 [13.52]	4.58	17.09
+ NH_3	21.76	633–853 [2.36]	2.35	21.08
		853–1073 [5.88]	2.38	145.18

It is known from the earlier studies that Cu(II) zeolite formed square planner complex with ammonia which change their symmetry in a tetragonal elongated species with the partial desorption of ammonia [6–8]. Thermal data of the samples are given in Table 2.

X-ray diffraction analysis

X-ray data of the Cu(II)-Stilbite and ammonia adsorbed derivative are reproduced in Table 3. Crystal structure of Stilbite is already known [9]. Copper (II)-Stilbite exhibits approximately the same unit cell parameters as obtained in the case of Stilbite but the intensity of the peaks is reduced and 200 reflection becomes completely diffused and indistinct.

Table 3. X-ray data

Cu(II)-Stilbite			Cu(II)-Stilbite + NH_3		
d [Å]	*I*/*I*max	*hkl*	*d* [Å]	*I*/*I*max	*hkl*
9.1	16	020	11.63	7	100
8.75	23	001	10.04	20	110
4.76	70	220.222	8.75	100	001
4.54	20	302	8.04	7	011
4.27	14	012	5.09	11	222
4.23	4	140	4.57	16	140
4.04	100	041	4.46	6	321
3.97	40	022	4.21	6	241
3.70	10	201	3.99	71	022
3.41	23	412	3.69	7	103
3.35	6	113	3.44	6	422
3.25	8	401	3.08	7	502
3.14	15	042	3.03	55	133
3.03	6	152	2.69	11	501
2.97	66	133	2.59	27	331
2.78	6	023	2.54	7	363
2.74	24	400	2.46	11	103
2.53	22	331	2.32	6	500
2.47	20	043	1.88	7	124
2.27	10	440	1.82	42	303
2.04	17	520			
1.88	14	044			
1.81	50	610			

X-ray data of ammonia absorbed Cu(II) Stilbite exhibits slight expansion in lattice along a, b and c axes and angle β is reduced. The unit cell parameters of the samples have been calculated by the method described by AZAROFF and BUERZER [10] and are reproduced in Table 4.

Table 4. Unit cell parameters

Zeolite	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*β*
Cu(II)-Stilbite	13.81	18.24	11.25	128° 4′
Cu(II)-Stilbite + NH_3	15.86	19.90	11.98	132° 9′

Reference

[1] DAVYDOVA, L. P., G. K. BORESKOV, K. G. IONE and V. V. POPOVSKLL: Kinetika i Kataliz **16** (1975) 117.
[2] BANDIERA, J., M. DUFAUX and C. NACCACHE: J. de chimie Physique Physicochim Biol. No **7–8** (1973) 1096.
[3] BHATTACHARYA, S., and S. P. BANERJEE: Indian J. Chem. **25A** (1986) 104.
[4] PASSAGLIA, E.: Mineral und Petrograph. Mitteilungen **27** (1980) 67.
[5] HUANG, Y. Y., and E. F. VANSANT: J. Phys. Chem. **77** (**5**) (1973) 663.
[6] VANSANT, E. F.: Recueil **92** (1973) 1152.
[7] FLENTGE, D. R., J. H. LUNSFORD, P. A. JACOBS and J. B. UYTTERHOEVEN: J. Phys. Chem. **79** (**4**) (1975) 354.
[8] WILLIAMSON, W. B., D. R. FLENTGE and J. H. LUNSFORD: J. Catalysis **37** (1975) 258.
[9] SLAUGHTER, M.: Amer. Mineral. **55** (1970) 387.
[10] AZAROFF, L. V., and M. J. BUERGER: The Powder Method in X-ray Crystallography, London: McGraw Hill Book Company, Inc. (1958).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 1037–1040

Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (Czechoslovakia)

Short Communication

Photolysis of Hydrogen Peroxide. Photocatalytic Effects of Bromopentaamminecobalt(III) Bromide

By **S. Luňák**[1], **P. Sedlák** and **P. Lederer**

With 2 Figures and 1 Table (Received 11th January 1988)

Since 1957, when BAXENDALE and WILSON [1] discovered the strong catalytic effect of Cu^{2+} on the photolysis of hydrogen peroxide, there have been several studies examining catalytic action of various transition metals on this reaction [2–6]. With the exception of ALEXANDER and ROUNDHILL [7], who investigated the catalytic effects of dichenium decacarbonyl, most workers have reported on photocatalytic effects of Cu(II) and Fe(III). Our study [8] of the catalytic activity of 3*d* transition metal ions in the form of sulphates on hydrogen peroxide photolysis has also demonstrated appreciable catalytic effects for Cu(II) and Fe(III) only. However, VARFOLOMEYEV and co-workers [9] have detected photocatalytic effects of bromopentaamminecobalt(III) bromide in photoinitiated oxidations of dyes (Alizarin S) by hydrogen peroxide.

Bromopentaamminecobalt(III) bromide serves as a model compound in studies of photochemical reactions of coordination compounds [10, 11]. When the complex is irradiated in the region of charge transfer (λ_{max} = 275 nm), the predominant reaction is photoreduction of Co(III),

$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} \xrightarrow{h\nu_1} Co^{2+} + 5\,NH_3 + Br^{\cdot}, \qquad (1)$$

whereas irradiation in the ligand field region (λ_{max} = 550 nm) results practically in aquation only,

$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} \xrightarrow[H_2O]{h\nu_2} [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Br^{-}. \qquad (2)$$

Naturally, the question arises whether this complex exerts photocatalytic effects in hydrogen peroxide photolysis, and if so, how these effects depend on the radiation wavelength.

The hydrogen peroxide photolysis was followed by measuring the volume of evolved oxygen. The reaction was carried out in a thermostatted, vigorously shaken quartz vessel connected to a gas burette. The radiation source was an HBO 500 W high-pressure mercury arc (Narva, Berlin). UG 2, BG 12 and VG 6 filters (Zeiss, Jena), and UVKSIF 254 nm, UVKSIF 365 nm and UVKSIF 546 nm interference filters (Zeiss, Jena) were used to obtain monochromatic radiation. The radiation intensity was determined by using actinometers—potassium ferrioxalate for the UV region [12], and

[1] Dr. STANISLAV LUŇÁK, Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 16000 Prague 6 (Czechoslovakia).

potassium diaminetetrakis(thiocyanate-N) chromate (Reinecke's salt) for the visible region [13]. The thermal and photoinitiated reactions were always investigated in parallel experiments.

Figure 1 documents strong photocatalytic effects of bromopentaamminecobalt(III) bromide on hydrogen peroxide photolysis. For comparison, the figure also includes kinetic curves for the photolysis on addition of Co^{2+} ions. Parallel investigation of the thermal reaction showed that the rate of this reaction was negligible compared to that of the photoinitiated reaction even at the highest concentrations of added catalysts. Clearly, the concept of photochemical generation of hydrated Co^{2+} ions and their catalytic action on the thermal reaction (VARFOLOMEYEV [9], reaction 1) is untenable here.

Table 1 lists quantum yields for wavelengths from the regions of charge transfer (254 nm and 365 nm) and ligand field (546 nm). It is seen that irradiation in the charge transfer region is substantially more effective than that in the ligand field region. Thus, it is clear that the photocatalytic effect of $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ is connected with photoelectron transfer.

That the catalyst of the thermal reaction accumulates during the course of hydrogen peroxide photolysis catalyzed by bromopentaamminecobalt(III) bromide is evidenced

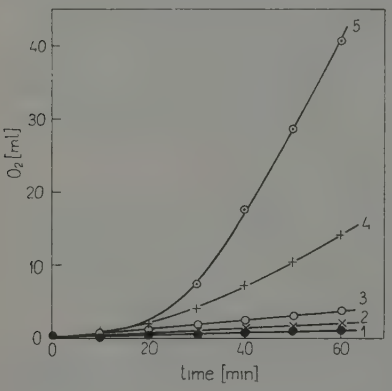


Fig. 1

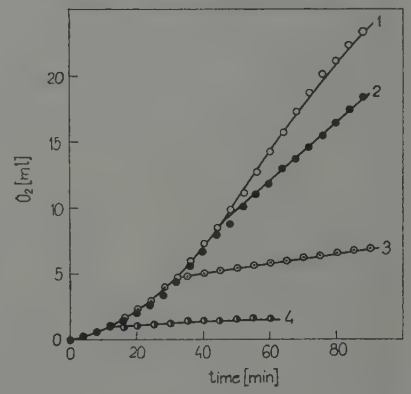


Fig. 2

Fig. 1. Amount of oxygen evolved in hydrogen peroxide photolysis in the presence of cobalt compounds as a function of time. Irradiated by an HBO 500 W high-pressure mercury arc. Monochromatic radiation obtained by UG 2, BG 12 and UVKSIF 365 nm filters. $[H_2O_2]_0 = 7.8$ M; $T = 298$ K. (1) no added catalyst; (2) 5×10^{-4} M $CoSO_4$; (3) 1×10^{-3} M $CoSO_4$, (4) 5×10^{-4} M $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$, (5) 1×10^{-3} M $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$

Fig. 2. After-effect in hydrogen peroxide photolysis with added bromopentaamminecobalt(III) bromide. Irradiated by an HBO 500 W high-pressure mercury arc. Monochromatic radiation obtained by UG 2, BG 12 and UVKSIF 365 nm filters. $[H_2O_2]_0 = 7.8$ M; $[[Co(NH_3)_5Br]Br_2]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M; $T = 298$ K. (1) without interrupting the irradiation; irradiation interrupted after (2) 50 min, (3) 30 min, (4) 10 min

not only by an autocatalytic character of the reaction, but also by a marked post-irradiating effect, i.e., an increased rate of thermal reaction on termination of irradiation. Figure 2 shows that as the irradiation time increases, so does the reaction rate on terminating the radiant flux. The figure also indicates that not all the photocatalytic activity of $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ can be ascribed to photochemical generation of the catalyst of thermal reaction with a longer lifetime. If this were so, the curve for the reaction on termination of the radiant flux should be a tangent to the curve for the reaction occurring

Table 1. Quantum yields of hydrogen peroxide photolysis with added bromopentaamminecobalt(III) bromide for various wavelengths of photolytic radiation. $[H_2O_2]_0 = 1.56$ M; $[[Co(NH_3)_5Br]Br_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ M; $T = 298$ K

λ [nm]	I_0 [quantum $dm^{-3} s^{-1}$]	τ [min]					
		5	10	15	20	25	30
		Φ [molecules $H_2O_2/h\nu$]					
254	6.74×10^{17}	–	–	0.356	4.80	8.56	13.9
365	4.14×10^{18}	19.5	38.4	36.9	43.1	47.0	50.5
546	1.17×10^{18}	–	0.79	0.53	0.79	0.64	0.79

during irradiation. The rate of thermal reaction on terminating the irradiation is, however, lower than would correspond to the above situation. Apparently, the photocatalytic activity of bromopentaamminecobalt(III) ion can be separated into two components. The first in photochemical generation of a stable catalyst of the thermal reaction. The decomposition of hydrogen peroxide on interrupting the radiant flux occurs for a fairly long time at a virtually constant rate. The photochemically generated catalyst is most probably the aquopentaamminecobalt(II) complex $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$. The catalyst generation would then be represented by the equation

$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} \xrightarrow{h\nu_1, H_2O} [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + Br^{\cdot}. \quad (3)$$

We have considered whether the $Br^{\cdot}$ radical could be involved in the second component of the photocatalytic effect of $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$, by reacting with hydrogen peroxide to form the $OH^{\cdot}$ radical (reaction 4) which, in turn, could start the classical Haber-Weiss propagation cycle

$$H_2O_2 + Br^{\cdot} \rightarrow HBrO + OH^{\cdot}. \quad (4)$$

If reaction (4) did occur, the bromopentaamminecobalt(III) complex should exhibit a photocatalytic activity also in photoinitiated hydroxylations of organic compounds. However, a study of the effect of $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ on the photoinitiated hydroxylation of 2-hydroxybenzoic acid by hydrogen peroxide did not reveal any appreciable photocatalytic activity of the complex [14]. A detailed discussion of the mechanism is outside the scope of this short communication and will be the subject of our next paper [14].

References

[1] Baxendale, J. H., and J. A. Wilson: Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 344.
[2] Behar, B., and G. Stein: Science **154** (1966) 1012.
[3] Berdnikov, V. M., J. N. Kozlov and A. P. Purmal: Khim. Vys. Energ. **3** (1969) 321.
[4] Luňák, S., and J. Vepřek-Šiška: Z. Naturforsch. **36b** (1981) 654.
[5] Luňák, S., and J. Vepřek-Šiška: Collect. Czech. Chem. Commun. **48** (1983) 3033.
[6] Luňák, S., P. Sedlák and J. Vepřek-Šiška: Collect. Czech. Chem. Commun. **51** (1986) 973
[7] Alexander, K. A., and D. M. Roundhill: J. Mol. Catalysis **19** (1983) 85.
[8] Sedlák, P., S. Luňák and P. Lederer: Collect. Czech. Chem. Commun. **52** (1987) 2451.
[9] Varfolomeyev, S. D., S. V. Zaitsev, T. E. Vasileva and I. V. Berezin: Dokl. Akad. Nauk SSSR **219** (1974) 895.
[10] Valentine, D., Jr.: Adv. Photochem. **6** (1968) 123.
[11] Adamson, A. W.: Pure Appl. Chem. **20** (1969) 25.
[12] Calvert, J. G., and J. N. Pitts: Photochemistry, p. 704. New York: J. Wiley 1966.
[13] Wegner, E., and A. W. Adamson: J. Amer. Chem. Soc. **88** (1966) 394.
[14] Sedlák, P., S. Luňák and P. Lederer: Collect. Czech. Chem. Commun. (submitted for publication).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 1041–1046

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Kurze Mitteilung

Vergleichende Betrachtungen über Eigenschaften genäherter anharmonischer Schwingungsfunktionen und ihre Eignung bei der Behandlung radiativer und nicht-radiativer Prozesse

Von **M. Storch** und **K. Gustav**[1]

Mit 3 Abbildungen (Eingegangen am 24. November 1987)

1. Einleitung

Bekanntermaßen erfordert die theoretische Behandlung der Schwingungsstruktur von Elektronenspektren außer der Lösung des elektronischen Problems auf der Basis der adiabatischen Näherung in gleichem Maße die hinreichende Berücksichtigung der Kernbewegung, d. h. insbesondere des Schwingungsproblems, das die Schwingungsenergien, die Franck-Condon-Faktoren [1] und vor allem die Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichten [2] zugänglich macht. Dabei ist anzumerken, daß für mehratomige Moleküle die Berechnung dieser Größen üblicherweise im Rahmen der harmonischen Näherung vorgenommen wird, für die bei Zugrundelegung der entsprechenden Molekülgeometrien im elektronischen Ausgangs- und Endzustand, der Schwingungsenergien und Normalmodenvektoren analytische Ausdrücke bereits existieren [3]. Auf diese Weise ist in zahlreichen Fällen – auch bei Verwendung der Condon-Näherung [4] – eine zufriedenstellende Interpretation von schwingungsstrukturierten Absorptions- und Emissionsspektren organischer Moleküle möglich gewesen [5].

Für theoretische Untersuchungen nicht-radiativer Eigenschaften ist es gleichfalls von Bedeutung, daß es bei Kenntnis der Franck-Condon-Faktoren über den gesamten interessierenden Energiebereich gelingt, Aussagen über die benötigten Desaktivierungskonstanten zu erhalten [6]. Allerdings ist es hierbei besonders wichtig, existierende Anharmonizitäten keineswegs außer acht zu lassen, da Oberschwingungen häufig bereits eine dominante Rolle spielen [7, 8]. Dieser Sachverhalt macht somit die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren für anharmonische Oszillatoren dringend notwendig, die jedoch oftmals nur durch eine numerische Integration gelingt, weil für analytische Lösungen offensichtlich Einschränkungen bestehen [9, 10]. In diesem Zusammenhang bietet die Berechnung von genäherten anharmonischen Schwingungsfunktionen mittels der Störungstheorie bzw. der Variationsrechnung unter Verwendung von harmonischen Basisfunktionen [11] zweifelsohne den Vorteil, einfache und bekannte Verfahrensweisen zur Bestimmung von Franck-Condon-Faktoren innerhalb der harmonischen Näherung nunmehr für die Berücksichtigung der Anharmonizität übernehmen zu können. Selbstverständlich hängt die erfolgreiche Anwendung dieser Methodik von der Güte der erhaltenen Näherungsfunktionen ab, wobei als deren

[1] Dipl.-Chem. M. Storch und Prof. Dr. sc. K. Gustav, Sektion Chemie der Fr.-Schiller-Universität Jena, Philosophenweg 14, Jena, DDR-6900.

Kriterium die jeweiligen Abweichungen zwischen den berechneten genäherten Eigenwerten bzw. Eigenfunktionen und den entsprechenden Größen des Morse-Oszillators gelten können. Untersuchungen zur Anharmonizität im Rahmen des Variationsverfahrens bestätigen eindeutig die Abhängigkeit der Schwingungsenergien von der Größe des Basissatzes der verwendeten harmonischen Schwingungsfunktionen [11].

Anknüpfend an diesen Befund ist es daher das Anliegen der vorliegenden Arbeit, die genäherten anharmonischen Schwingungsfunktionen für ein zweiatomiges Molekül mittels der Störungstheorie 1. Ordnung [12] sowie des Variationsverfahrens unter Benutzung eines Basissatzes von harmonischen Funktionen unterschiedlicher Größe zu berechnen und für ausgewählte Schwingungsquantenzahlen einen gegenseitigen Vergleich zwischen den erhaltenen genäherten Eigenfunktionen – aber auch mit den exakten harmonischen Schwingungs- sowie anharmonischen Morse-Funktionen – anzustellen, um ihre Eignung zur Beschreibung der radiativen und nicht-radiativen Eigenschaften von Molekülen bewerten zu können.

2. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden die Ergebnisse unserer Berechnungen vorgestellt, die in bekannter Weise durchgeführt sind und denen einige der in [11] abgeleiteten Beziehungen zugrundeliegen. Es ist zu erwähnen, daß der Operator des genäherten anharmonischen Potentials nach dem Term der 3. Potenz abbricht. Für die Modellrechnungen wurde der Anharmonizitätsparameter $x_e = \hbar\omega_e/4D_e = 0{,}033$ festgelegt. Als Basissätze wurden für das Variationsverfahren 10 bzw. 45 harmonische Oszillatorfunktionen verwendet. Die angestellten Vergleiche betreffen durchgängig den Wertebereich $0 \leqq v \leqq 5$ bezüglich der Schwingungsquantenzahlen, der damit bereits Schwingungsniveaus erfaßt, die auch bei der nicht-radiativen Desaktivierung eine Rolle spielen.

In Abb. 1 sind die Eigenwerte des harmonischen und Morse-Oszillators gegenübergestellt, womit zugleich die beträchtlichen Unterschiede etwa ab $v \geqq 3$ deutlich werden. Immerhin beträgt die Energiedifferenz für $v = 5$ des vorliegenden Modellbeispiels

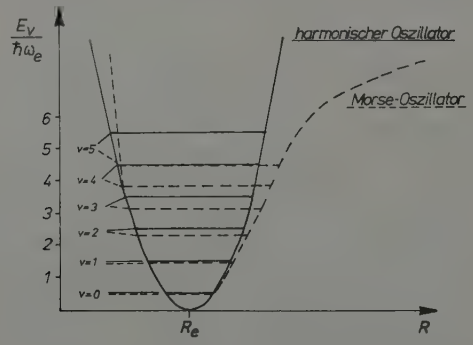


Abb. 1. Eigenwerte des harmonischen und anharmonischen Oszillators für $v \leqq 5$ im Vergleich

bereits $\Delta E/\hbar\omega_e = 1{,}008$. Demgegenüber reduziert sich die energetische Abweichung für denselben Quantenzustand des Morse-Oszillators auf $\Delta E/\hbar\omega_e = 0{,}687$, wenn er mit dem variationsmethodisch approximierten Eigenwert für 10 harmonische Eigenfunktionen verglichen wird, während für 45 harmonische Oszillatorfunktionen eine weitere drastische Verringerung der Abweichung auf $\Delta E/\hbar\omega_e = 0{,}000\,53$ zu verzeichnen ist.

Dieses Ergebnis belegt nochmals die Tatsache [11], daß bei hinreichend großen Basissätzen von harmonischen Oszillatorfunktionen die variationsmethodisch berechneten Eigenwerte eine durchaus befriedigende Approximation für die Schwingungsenergien des Morse-Oszillators darstellen. Andererseits verdeutlicht der energetische Vergleich der jeweiligen Quantenzustände des harmonischen und anharmonischen Oszillators, daß die Berücksichtigung der Anharmonizität bei der theoretischen Behandlung des radiativen und nicht-radiativen Verhaltens von Molekülen, d. h. letztlich die Aufgabe der harmonischen Näherung, zu größeren Zustandsdichten führt, was wiederum auch Auswirkungen auf die Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichten haben sollte. Damit werden zugleich die Konsequenzen hinsichtlich der Schwingungsstruktur von Absorptions- und Emissionsspektren sowie insbesondere der nicht-radiativen Desaktivierung sichtbar.

In Abb. 2 sind die Quadrate der exakten Schwingungsfunktionen des harmonischen und Morse-Oszillators sowie die Quadrate der mittels der Störungstheorie 1. Ordnung und der Variationsrechnung berechneten genäherten, anharmonischen Eigenfunktionen

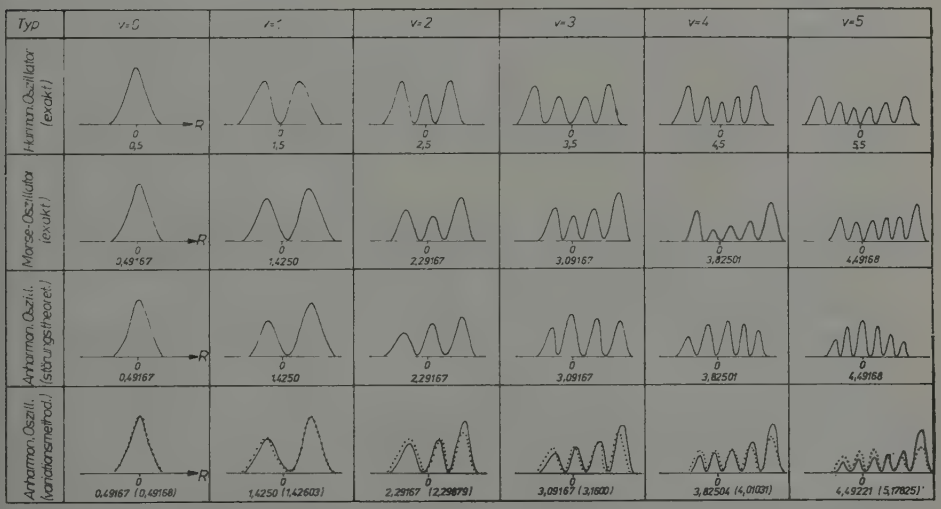


Abb. 2. Exakte Schwingungsfunktionen des harmonischen und anharmonischen Morse-Oszillators sowie störungstheoretisch und variationsmethodisch genäherte anharmonische Schwingungsfunktionen in quadrierter Darstellung (gestrichelt: Variationsfunktion mit 10 Basisfunktionen)

für die Quantenzahlen $0 \leqq v \leqq 5$ dargestellt. Darüber hinaus sind ergänzend noch die jeweiligen Eigenwerte angegeben. Erwartungsgemäß zeigen sich für den Schwingungsgrundzustand $v = 0$ keinerlei signifikante Unterschiede zwischen den 4 Typen von Eigenfunktionen. Dagegen ist bereits für $v = 1$ erkennbar, daß im Unterschied zum harmonischen Oszillator für die übrigen 3 quadrierten anharmonischen Schwingungsfunktionen (Abb. 2, Zeile 2–4) die Symmetrie bezüglich $R = R_e$ gänzlich verlorengeht, wobei allerdings diese Unsymmetrie bei den genäherten anharmonischen Eigenfunktionen überbetont ist. Darüber hinaus ist für diesen Schwingungszustand ersichtlich, daß das Minimum des Funktionsverlaufs im Vergleich zum harmonischen Oszillator gleichfalls verschoben ist und bei $R > R_e$ liegt.

Für $v \geqq 3$ wird zunehmend offensichtlich, daß im allgemeinen bemerkenswerte Unterschiede im Funktionsverlauf der 4 Typen von Eigenfunktionen bestehen. Beispielsweise weist der harmonische Oszillator für $v = 3$ an der Stelle $R = R_e$ ein Minimum auf (Abb. 2), während die quadrierten, genäherten anharmonischen Schwingungsfunktionen und die quadrierte, exakte Morse-Eigenfunktion an gleicher Stelle jeweils ein relatives Maximum besitzen. Gleichzeitig ergibt allerdings eine detaillierte Betrachtung der Funktionsverläufe, daß die störungstheoretisch bestimmte Schwingungsfunktion in bezug auf die Höhe, Lage und den Charakter der Extremstellen die entsprechende exakte Morse-Funktion nicht richtig wiedergibt und daher – zumindest in 1. Ordnung – für eine genäherte Beschreibung der Anharmonizität ungeeignet ist. Tendenziell verschlechtert sich diese Eigenschaft noch mit größer werdender Schwingungsquantenzahl.

Demgegenüber kann festgestellt werden, daß die mittels des Variationsverfahrens berechneten anharmonischen Schwingungsfunktionen in ihren Eigenschaften qualitativ durchaus mit den exakten Morse-Eigenfunktionen vergleichbar sind. In beiden Fällen werden die gleiche Anzahl und Lage für die Maxima der Quadrate der Schwingungsfunktionen gefunden. Auch die Position des absoluten Maximums wird richtig wiedergegeben, während lediglich für das zweitliegende im untersuchten Bereich $v \leqq 5$ keine Übereinstimmung existiert.

Abbildung 2 (Zeile 4) ist aber auch zu entnehmen, daß die brauchbaren Eigenschaften der variationsmethodisch genäherten anharmonischen Schwingungsfunktionen bereits für $v \geqq 3$ zunehmend schlechter werden, wenn die Größe des Basissatzes drastisch erniedrigt wird (von 45 auf 10 Basisfunktionen).

Abschließend soll an Hand der Abb. 3 nochmals qualitativ auf die Bedeutung der Anharmonizität bei der theoretischen Behandlung des molekularen radiativen und nicht-radiativen Verhaltens verwiesen werden. Das einfache Potentialschema, das eine geometrische Strukturänderung übersichtshalber außer Betracht läßt, verdeutlicht ohne weiteres, daß es für den exemplarischen vibronischen $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang für $v = 0 \rightarrow v' = 3$ keineswegs belanglos ist, ob die beteiligten Elektronenzustände durch harmonische oder anharmonische Potentiale beschrieben werden. Abgesehen von den Auswirkungen auf die Übergangsenergie, sollte der Beitrag des Franck-Condon-Faktors zum gesamten Übergangsmoment beim gewählten Beispiel im Rahmen der harmonischen Näherung faktisch verschwinden, während er bei Berücksichtigung der

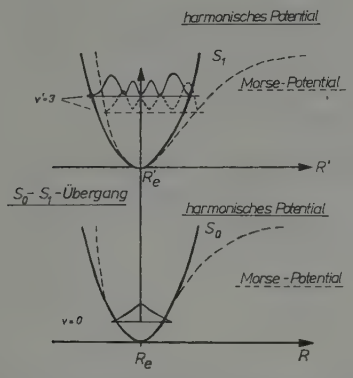


Abb. 3. Qualitatives Potentialschema mit fehlender Geometrie-Änderung für den vibronischen $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang ($v = 0 \rightarrow v' = 3$)

Anharmonizität wesentlich von Null verschieden ist. Analoge Überlegungen gelten ebenfalls für mögliche nicht-radiative Übergänge.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Die Berücksichtigung der Anharmonizität ist für die adäquate theoretische Behandlung der radiativen und nicht-radiativen Eigenschaften von Molekülen insbesondere bei einer Beteiligung höherer Schwingungszustände eine wesentliches physikalisches Erfordernis, dem verstärkte Aufmerksamkeit zu schenken ist.
2. Die Anwendung des Variationsverfahrens bietet bei Zugrundelegung hinreichend großer Basissätze von harmonischen Oszillatorfunktionen die Möglichkeit zur Berechnung genäherter anharmonischer Schwingungsfunktionen, die die exakten Morse-Funktionen qualitativ durchaus approximieren können und damit zugleich eine photophysikalische Eignung besitzen.
3. Störungstheoretisch in 1. Ordnung genäherte anharmonische Schwingungsfunktionen besitzen in qualitativer und quantitativer Hinsicht nicht die geforderten Eigenschaften für die physikalisch richtige Berechnung von Franck-Condon-Faktoren, wie sie für die Wiedergabe von vibronischen Übergängen und der nicht-radiativen Desaktivierung notwendig sind.

Schrifttum

[1] CONDON, E. U.: Phys. Rev. **32** (1928) 858.
[2] JUNG, CH., A. KAWSKI und M. I. ZUKOWSKA: Z. Naturforsch. **34a** (1979) 105; JUNG, CH.: Fracon-Programmdokumentation, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 1979.
[3] DOKTOROV, E. V., I. A. MALKIN und V. I. MAN'KO: J. Mol. Spektr. **61** (1977) 302.
[4] ROCHE, M., und H. H. JAFFE: Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 165.
[5] GUSTAV, K., und C. SEYDENSCHWANZ: Chem. Phys. Lett. **109** (1984) 156; ebenda **123** (1986) 261; J. Mol. Structure (THEOCHEM) **137** (1986) 161; J. prakt. Chem. **328** (1986) 879; Z. phys. Chemie, Leipzig **268** (1987) 369; GUSTAV, K., und M. STORCH: Monatsh. Chem. **117** (1986) 1007; GUSTAV, K.: J. prakt. Chem. **330** (1988) 255.

[6] Metz, F.: Chem. Phys. **18** (1976) 385; Howard, W. E., und E. W. Schlag: Radiationless Transitions (Ed. S. H. Lin), New York: Academic Press 1980.
[7] Siebrand, W., und D. F. Williams: J. chem. Phys. **49** (1968) 1860.
[8] Kühn, I., D. F. Heller und W. M. Gelbart: Chem. Phys. **22** (1977) 435.
[9] Karlson, F., und C. Jedrzejek: J. chem. Phys. **86** (1987) 3532.
[10] Tugow, I. I.: Opt. i. Spektr. **45** (1978) 661.
[11] Cooper, I. L.: Chem. Phys. **112** (1987) 67; Gustav, K., und R. Colditz: Intern. J. Quant. Chem. **21** (1982) 1091; ebenda **22** (1982) 31.
[12] Hirschfelder, J. O., W. B. Brown und S. T. Epstein: Advanc. Quant. Chem. (Ed. P.-O. Löwdin) **1** (1964) 255.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 1047–1050

Zentralinstitut für physikalische Chemie und Zentralinstitut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin und Leipzig

Kurze Mitteilung

Quantenchemische Untersuchungen an Radikalen des Ethinyltyps R—C≡Ċ

Von **E. Gey**[1], **S. Wiegratz**[1] und **B. Ondruschka**[2]

Mit 1 Abbildung und 2 Tabellen (Eingegangen am 29. März 1988)

Abstract

The heats of formation and the geometries of selected substituted ethinyl radicals R—C≡Ċ (R = H, CH_3, C_2H_3 or C_2H) have been calculated in the MNDO-HE and in the Ab initio SCF 3-21G approximation. Furthermore the influence of the various substituents has been investigated on the enthalpy of the reaction R—C≡CH → R—C≡Ċ + H, respectively. The frequencies of the vibrational spectra have been obtained within the Rigid Rotor-Harmonic Oscillator (RRHO) approximation.

Obwohl mehrfach ungesättigte Radikale als reaktive Intermediate bei der thermischen Wandlung von Kohlenwasserstoffen [1, 2] und im interstellaren Raum [3, 4] von Bedeutung sind, wurden sie bisher nur selten untersucht [5]. Zur Fundierung der mit der MINDO/3-„Half Electron" (HE)-Methode erhaltenen theoretischen Aussagen über Radikale des Ethinyltyps (R = H, CH_3, C_2H_3, C_2H) ([6], vgl. [7–13]) werden im folgenden Ergebnis quantenchemischer Berechnungen an diesen Radikalen mit der halbempirischen MNDO-HE-Methode [14] und mit dem Ab initio-SCF-3-21G-Verfahren [15], insbesondere für Standardbildungswärmen ΔH_f^{298}, Geometrien und Schwingungsfrequenzen herangezogen.

Ergebnisse und Diskussion

Da bisher lediglich für das Ethinylradikal C_2H und für das Diethinylradikal C_4H ΔH_f^{298}-Werte vorliegen (543 kJ · mol^{-1} [16] bzw. 645 kJ · mol^{-1} [17]), ist man zwecks Charakterisierung des Substituenteneinflusses auf den Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen angewiesen. In Tab. 1 sind die mit der MNDO-HE-Methode erhaltenen ΔH_f^{298}-Werte zusammengestellt. Zum Vergleich werden außerdem die MINDO/3-HE-Daten [6] und die 3-21 G-Werte[3] angegeben. Obwohl sich die nach den

[1] Dr. Erhard Gey und Dipl.-Chem. Simone Wiegratz, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

[2] Dr. Bernd Ondruschka, Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich Organische Grundstoffe, Permoserstraße 15, Leipzig, DDR-7050.

[3] Da die in Ab Initio-SCF-Näherung berechneten ΔH_f^{298}-Werte i. allg. wegen der Vernachlässigung der Beiträge der Elektronenkorrelation sehr stark vom Experiment abweichen, wurden hier nicht diese Größen, sondern die mittels des Inkrementverfahrens [18] aus den 3-21G-SCF-Energien erhaltenen Daten zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 1. Standardbildungswärmen ΔH_f^{298} (in kJ mol^{-1}) und C—C-Bindungsabstände R (in pm) in Abhängigkeit vom Substituenten R bei Alkinylradikalen R—C≡C

R—C≡Ċ	ΔH_f^{298}	$R_{C_1-C_2}$	$R_{C_2-C_3}$	$R_{C_3-C_4}$	Berechnungs-methode
R=H	650	118,2	–	–	a)
	530	120,4	–	–	b)
	545[c]	122,3	–	–	d)
CH_3	602	129,3	143,3	–	a)
	450	119,5	144,9	–	b)
	509[c]	122,0	147,1	–	d)
C_2H_3	678	128,2	136,1	138,5	a)
	580	127,8	138,5	136,0	b)
	585[c]	123,8	140,7	136,6	d)
C_2H	842	129,0	132,9	121,7	a)
	693	125,3	137,5	122,0	b)
	747[c]	125,3	133,2	123,3	d)

[a] MNDO-Methode; [b] MINDO/3-Methode, vgl. [6]; [c] Inkrementmethode nach [18]; [d] 3-21G-Ergebnisse.

drei verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte beträchtlich voneinander unterscheiden, nehmen sie erwartungsgemäß in der Reihenfolge der Substituenten $CH_3 < H < C_2H_3 < C_2H$ zu. Allgemein sind die MNDO-Werte beträchtlich größer und die MINDO/3-Werte etwas kleiner als die nach [18] erhaltenen Ab initio-Daten.

Wie ferner aus Tab. 1 hervorgeht, sind die C—C-Bindungsabstände ebenfalls vom Rechenverfahren abhängig. Am deutlichsten variiert die Dreifachbindung. Die MNDO-Werte weichen auch hier stärker von den 3-21G-Daten ab als die MINDO/3-Ergebnisse. Die Substituenten C_2H_3 bzw. C_2H beeinflussen den C≡C-Abstand stärker als die Methylgruppe.

Für die Reaktion

$$R—C\equiv CH \rightarrow R—C\equiv\dot{C} + H \qquad (1)$$

erhält man unter Benutzung der MNDO-ΔH_f^{298}-Werte[1] eine Bindungs-Dissoziationsenergie von 633 ± 11 kJ mol^{-1}, während MINDO/3 525 ± 16 kJ mol^{-1} liefert [6].

Die Enthalpie der isodesmischen Reaktion

$$R—C\equiv\dot{C} + C_2H_2 \rightarrow R—C\equiv CH + \dot{C}_2H \qquad (2)$$

ist im Unterschied zu dem in MINDO/3-Näherung erhaltenen Befund [6], wonach jeder der hier betrachteten Substituenten R gemäß der MNDO-Berechnung zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Reaktionsprodukte führen sollte,

[1] Die ΔH_f^{298}-Werte (kJ mol^{-1}) für Acetylen (240), Propin (171), Vinylacetylen (272) und Diacetylen (428) wurden [14] entnommen.

Tabelle 2. Vergleich von Schwingungsfrequenzen ausgewählter Alkinylradikale [cm^{-1}], die mit verschiedenen Methoden berechnet wurden

Spezies	Valenzschwingung		Deformationsschwingung	Methode
	C—H	C—C		
$HC{\equiv}C^{\cdot}$	3690	2210	1968[c]	a)
	3627	1820	575 (e)	b)
	3612	1848	650 (e)	[1]
$CH_3C{\equiv}C^{\cdot}$	3322, 3254, 3248	2091, 1102	1476, 1423, 1412, 988, 938, 358, 255	a)
	3255, 3254, 3216	2082, 925	1656 (e), 1577, 1191, 1188, 332, 316	b)
$C_2H_3C{\equiv}C^{\cdot}$	3425, 3407, 3340	2120, 1176, 982	1487, 1385, 1324, 1086, 956, 592, 522, 324, 252	a)
$C_2HC{\equiv}C^{\cdot}$	3664	2217, 1930, 1031	916, 838, 613, 545, 263, 246	a)
	3617	1851, 1837, 936	657, 623, 477, 464, 229, 218	b)

[a] MNDO; [b] 3-21G; [c]Die MNDO-Ergebnisse sind wahrscheinlich auf Grund von Unzulänglichkeiten der Parametrisierung mit großen Fehlern behaftet. (e): entartet.

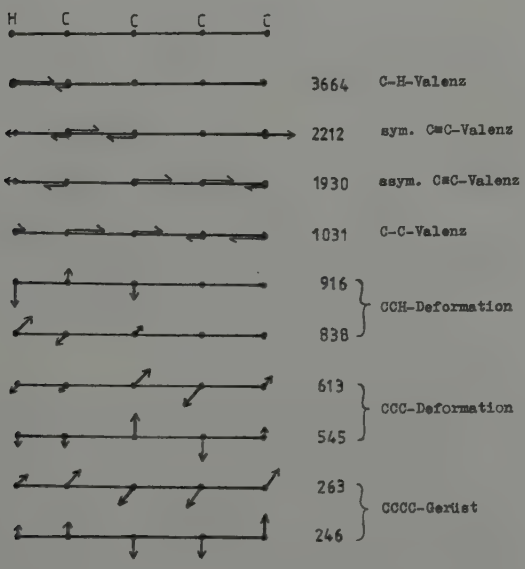


Abb. 1. Normalkoordinatenanalyse des HC_4-Radikals (MNDO-Niveau)

nur im Falle der Substituenten CH_3 bzw. C_2H negativ (-21 bzw. -4 kJ mol^{-1}), während im Unterschied dazu der Vinylsubstituent (4 kJ mol^{-1}) eine stabilisierende Wirkung auf das Ethinylradikal haben sollte.

Im Rahmen des Modells Starrer Rotator-Harmonischer Oszillator (SRHO) wurden im Anschluß an die MNDO- und die Ab initio-SCF-3-21G-Berechnung die Schwingungsfrequenzen der untersuchten Ethinylradikale (vgl. [19]) erhalten, sie sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die für das unsubstituierte Ethinylradikal experimentell ermittelten Banden bei 3612 und 1848 cm^{-1} [20] stimmen befriedigend mit den 3-21G-Ergebnissen überein. Dagegen weichen die MNDO-Werte ebenso wie im Falle des Butadiinylradikals C_4H, für das in einer Ar- bzw. Ne-Matrix bei 4 K Schwingungsfrequenzen bei 2060 bzw. 735 cm^{-1} gefunden wurden [21], während die Rechnung 2217 bzw. 838 cm^{-1} liefert, beträchtlich vom Experiment ab (Abb. 1). Um zuverlässige Aussagen über die Genauigkeit der berechneten Schwingungsspektren, insbesondere für die bislang experimentell noch nicht untersuchten Methyl- bzw. Vinylethinylradikale zu erhalten, sind weitere Untersuchungen mit der Matrixisolationstechnik bei max. 10 K erforderlich.

Schrifttum

[1] Spangenberg, H.-J.: Z. Chem. **21** (1981) 165.
[2] Kong, F.: Huaxue Tongbao **1984** (6) 7; (CA **102** (1985) 36483 y).
[3] Keller, C.: Naturwiss. Rundschau **39** (1986) 438.
[4] Wilson, S.: Chem. Rev. **80** (1980) 263.
[5] Walton, J. C.: Rev. Chem. Intermed. **5** (1984) 149.
[6] Kühnel, W., E. Gey und H.-J. Spangenberg: Z. phys. Chemie **263** (1982) 641; Kühnel, W., E. Gey und B. Ondruschka: Z. phys. Chemie **268** (1987) 23.
[7] Inone, Y., T. Fukunaga und T. Hakushi: J. Org. Chem. **48** (1983) 1732.
[8] Paller, M., und R. D. Doepker: Can. J. Chem. **63** (1985) 3593.
[9] Shokoshi, F., T. A. Wilson, H. Reisler, F. Kong, A. M. Renlund und C. Wittig: J. Phys. Chem. **90** (1986) 5695.
[10] Kasai, P. H., und H. C. McBay: J. Phys. Chem. **88** (1984) 5932.
[11] Milligan, D. E., M. E. Jacox und L. A. Marguin: J. Chem. Phys. **46** (1967) 4562.
[12] Saturno, A. F.: NASA-Tech. Memo. 1982, 255; (CA **98** (1983) 186656 v).
[13] Brown, R. L., und A. H. Laufer: J. Phys. Chem. **85** (1981) 3826; Laufer, A. H.: J. Phys. Chem. **85** (1981) 3828; Laufer, A. H., und A. M. Bass: J. Phys. Chem. **83** (1979) 310.
[14] Dewar, M. J. S., und W. Thiel: J. Amer. Chem. Soc. **99** (1977) 4899, 4907.
[15] Binkley, J. S., J. A. Pople und W. J. Hehre: J. Amer. Chem. Soc. **102** (1980) 939.
[16] Wyatt, I. P., und F. E. Stafford: J. Phys. Chem. **76** (1972) 1913.
[17] Cowperthwaite, M., und S. H. Bauer: J. Chem. Phys. **36** (1962) 1743.
[18] Ibrahim, M. R., und P. v. R. Schleyer: J. Comp. Chem. **6** (1985) 157.
[19] Hess, A. B., L. J. Schaad, P. Čarsky und R. Zahradnik: Chem. Rev. **86** (1986) 709.
[20] Jacox, M. E.: Chem. Phys. **7** (1975) 424.
[21] Dismuke, K. I., W. R. M. Graham und W. Weltner, Jr.: J. Mol. Spectrosc. **57** (1975) 127.

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5 · S. 1051–1054

Buchbesprechungen

Annual Review of Physical Chemistry. Vol. 39, Ed.: H. L. Strauss, G. T. Babcock und C. B. Moore. Palo Alto: Annual Reviews Inc. 1988.

Im Vorwort des 39. Bandes der nach wie vor führenden Sammlungen von Übersichten zur physikalischen Chemie wird darauf hingewiesen, daß man bemüht ist, einen vollständigen Überblick über diesen Zweig der Chemie zu schaffen. Ein Blick auf die Inhaltsverzeichnisse der letzten Bände der Reihe bestätigt, daß die aktuellsten Themen der physikalischen Chemie meist sehr rasch Aufnahme gefunden haben. Von den insgesamt 20 Beiträgen des vorliegenden 39. Bandes konzentrieren sich 15 auf die Gebiete Photochemie, Spektroskopie, Festkörperchemie und Kolloidchemie. Einleitend blickt S. W. Benson, bekannt geworden u. a. mit Arbeiten zur thermochemischen Kinetik, auf seine 50jährige wissenschaftliche Arbeit in der physikalischen Chemie zurück.

R. Schinke gibt einen Überblick über die Photodissoziation mehratomiger Moleküle. Ebenfalls Photodissoziationen behandeln A. L. Harris u. a. am Beispiel von Reaktionen in Flüssigkeiten vor allem mittels der Picosekundenspektroskopie. Themen der Spektroskopie kommen mit der Vibrations-Ramanspektroskopie (M. J. Clouter), der Laserspektroskopie großer Vielatommoleküle (M. Ito u. a.), der hochauflösenden Festkörper-NMR (S. O. Smith u. a.), der UV-Resonanz-Ramanspektroskopie (S. A. Asher) sowie vibrationsspektroskopischen Studien zur Chemisorption an metallischen Einkristalloberflächen (N. Sheppard) zum Zuge.

Wie in den vergangenen Jahren wurde die Atmosphärenchemie mit einem Beitrag berücksichtigt; diesmal wird die Kinetik von Radikalreaktionen bei der atmosphärischen Oxydation von Methan untersucht (A. R. Ravishankara). Der überwiegende Teil der 174 Zitate stammt aus den achtziger Jahren und deutet auf die Aktualität der Thematik hin. Quanteneffekte biomolekularer Reaktionen in der Gasphase untersucht J. C. Schatz. Die Theorie des Flüssigkeits-Gas-Überganges faßt G. H. Fredrickson zusammen.

Aktuelle und interessante Themen kommen aus dem Gebiet der Festkörperchemie zur Sprache: Gitterschwingungen und Wärmetransport in Kristallen und Gläsern (D. G. Cahill), Ab-initio-Berechnungen von Übergangsmetall-Systemen (S. R. Langhoff u. a.) und der Modellierung von elektronischen und Schwingungsübergängen von Molekülen oder Ionen in Kristallen (J. L. Skinner). M. F. Schlesinger geht auf die heute besonders interessierenden Fraktale (Fraktalzeit in kondensierter Materie) ein. Fraktale spielen auch im Artikel von P. Meakin über Modelle der kolloiden Aggregation eine Rolle. Erkenntnisse zur Haftung von Polymerketten an Grenzflächen fassen K. A. Dill u. a. zusammen. Der Oberflächenchemie widmen sich J. W. Gadzuk (Dynamik der Atombewegung an Feststoffoberflächen) und S. T. Ceyer (Dissoziative Chemisorption). Schließlich wird der Synchronismus von Bindungsaufbau- und Bindungsabbruch-Prozessen einer Reihe von Beispielen an Hand von halbempirischen und ab-initio-Rechnungen ausführlich von W. T. Borden u. a. diskutiert.

Mit den aufgeführten Übersichten hat der dafür interessierte Chemiker jeweils 20- bis 30seitige Informationen einschließlich sehr aktueller Literatur zur Verfügung. Die Anschaffung des sorgfältig ausgestatteten Bandes ist jederzeit zu empfehlen.

H. Kaden

Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. Ed. István Hargittai and Magdolna Hargittai, Part A, The Electron Diffraction Technique, 562 S. Part B, Structural Information for Selected Classes of Compounds, 512 S. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1988.

Elektronenbeugung (EB) in der Gasphase ist eine direkte physikalische Methode zur Bestimmung der räumlichen Struktur von Molekülen. Seit den ersten Messungen durch H. Mark und R. Wierl im Jahre 1930 sind zwar schon sechs Jahrzehnte vergangen, aber erst das Zeitalter der Computerauswertung, des vertieften theoretischen Verständnisses der gemessenen Parameter und des Datenvergleichs mit anderen Methoden haben die EB zu einer leistungsfähigen Methode der Strukturbestim-

mung an Molekülen in der Gasphase gemacht. Hier wird sie vor allem ergänzt durch die Mikrowellenspektroskopie, während Röntgen- und Neutronenbeugung zu weiteren Strukturdaten beitragen können. Heute kann die EB nicht nur mit hoher Genauigkeit die Strukturen einzelner Moleküle bestimmen, sondern zu Daten über Molekülschwingungen, auch bei angeregten Zuständen und in instabilen Molekülen führen.

Die vorgelegte Monographie stellt sich die Aufgabe, dem Nichtfachmann die moderne Gas-EB in ihrer ganzen Breite darzustellen. Die Erreichung dieses Ziels ist den Herausgebern in hervorragender Weise gelungen.

Das Werk ist eine Gemeinschaftsarbeit. International bekannte Theoretiker und Experimentatoren haben die einzelnen Kapitel geschrieben, die dem Leser jeden gewünschten Aufschluß vermitteln. Nicht zuletzt tragen Vergleiche mit Strukturdaten, die nach anderen Methoden gewonnen wurden, zur Erhöhung der Aussagefähigkeit bei. Auch die Daten, die aus Berechnungen mittels quantenchemischer Methoden zur Verfügung stehen, sind zum Vergleich herangezogen worden.

Teil B gibt die Anwendung der EB auf Moleküle bestimmter Elemente wieder. Wir finden Strukturdaten von Verbindungen, die die Elemente B, N, O, F, Si, P und S enthalten, und von bestimmten Gruppen chemisch ähnlich aufgebauter Moleküle. Die Monographie behandelt den gegenwärtigen Kenntnisstand auf diesem Gebiet erschöpfend und dürfte auf alle anstehenden Probleme eine Antwort finden.

W. Schirmer

Davydov, A. S.: **Solitons in Molekular Systems.** Dordrecht: D. Reidel Publ. Co. 1985.

Mit der Herausgabe der Übersetzung der ursprünglich bei Naukova Dumka (Kiev) 1984 in russischer Sprache erschienenen Monographie des berühmten sowjetischen Theoretikers hat die Reidel Verlagsgesellschaft dem englischsprachigen Leserkreis einen systematischen Zugang zu Problemen der Solitonendynamik in quasieindimensionalen molekularen Strukturen eröffnet. Die von dem Autor und Mitarbeitern seit dem Anfang der siebziger Jahre entwickelten Modellvorstellungen zu lokalisierten, stationären exzitonischen bzw. elektronischen Anregungen auf Alpha-Helix-Ketten in Proteinen (allgemein als Davydov-Solitonen bezeichnet) nehmen den größten Raum ein. Obwohl eine eindeutige experimentelle Bestätigung der Existenz von Davydov-Solitonen in Proteinen m. E. noch aussteht, haben sich diese und ähnliche quantenmechanische Konzeptionen in der theoretischen Literatur bereits einen festen Platz erobert. Neben der Anwendung auf bioenergetische Prozesse (speziell die Muskelkontraktion) dürften die Ansätze zum Verständnis der Hochtemperatursupraleitung nichtmetallischer Komplexverbindungen von besonderem, aktuellen Interesse sein.

In gesonderten Kapiteln werden die Sinus-Gordon-Gleichung in Anwendung auf den Josephsoneffekt, nichtlineare Phänomene in Festkörpern (Dislokationsdynamik, Bewegung von Blockwellen, optische Solitonen), strukturelle Phasenübergänge, Protonenleitung in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen und Polaronen in ionischen Kristallen gründlich dargestellt. Neben der physikalischen Theorie werden die mathematischen Methoden zur exakten und näherungsweisen Behandlung der entsprechenden partiellen Differentialgleichungen vermittelt. Die Lektüre des Buches, das sich an Physiker, Biophysiker, Biochemiker und Mathematiker wendet, setzt eine profunde Kenntnis der Quantenmechanik voraus.

1988 erschien bei Naukova Dumka eine zweite, überarbeitete und ergänzte Ausgabe in russischer Sprache, deren Übersetzung zu empfehlen ist. Zu den wichtigsten Erweiterungen gehören ein Kapitel über den Einfluß thermischer Fluktuationen auf die Stabilität der Davydov-Solitonen, ein Kapitel zur Erzeugung von Solitonen und Bisolitonen an der Grenzfläche zweier Medien sowie neue Hypothesen über die Rolle von Solitonen beim strahlungsinduzierten Wachstum von Bakterienkulturen und in innerzellulären dynamischen Prozessen.

M. Jenssen

KLOSE, M., und J. I. NABERUCHIN: **Wasser – Struktur und Dynamik –**. Berlin: Akademie-Verlag 1986. 176 S., 79 Abb., 7 Tab.

Flüssigkeiten werden in der Physikalisch-chemischen Lehre stiefmütterlich behandelt. Bücher hierüber sind daher willkommen. Das vorliegende Buch behandelt Details verschiedener Meßmethoden, insbesondere der Streu- und IR-Grundschwingungs-Methoden zur Wasseruntersuchung. Es ist mehr für Spezialisten geschrieben als für die Allgemeinheit. Es betont die thermischen Verteilungsfunktionen als charakteristisch für Flüssigkeiten. Haben wir an Gasen nicht gelernt, diese erfolgreich durch den Energiemittelwert RT zu ersetzen?

Häufig überbetonen Autoren – wie auch hier – eigene Standpunkte. Ungewohnt ist die scharfe Abwertung anderer, ohne von Widersprüchen frei zu bleiben. Vor öffentlichen Angriffen hätten die Autoren sich mit den Kritisierten kurzschließen sollen. Wie kann die Wissenschaft sonst vorankommen?

Einige Gründe der Kritik sind:

So wird der IR-Nachweis von H-Brücken-freien OH-Gruppen vehement verworfen, aber an mehreren Stellen im Abschnitt über Streumethoden anerkannt: 1. auf S. 61 „die außerordentliche Rolle ungebundener Wassermoleküle" darf man nicht ignorieren. 2. S. 58 „2 freie OD-Bindungen" seien zur Deutung der Neutronenbeugung besonders gut geeignet. 3. Auf S. 26 werden Wasserclustergrößen um 300 positiv dargestellt. (Sie hätten im Idealmodell etwa 12% freie OH-Gruppen!) 4. „Sprung-Diffusionsmodelle" mit Aktivierungsenergien pro Sprung von 4 ... 8,4 kJ/mol werden auf S. 108–116 akzeptiert. (Daraus folgt die mindestens momentane Existenz von einer freien OH-Gruppe!)

Die intolerante Verurteilung anderer Autoren verrennt sich schließlich in die Behauptung: „eine Temperaturerhöhung allein bewirkt noch kein Aufbrechen von H-Brücken" (S. 83). Danach wäre die Brückenenergie Null; die Autoren erkennen für sie aber Werte um 15 ... 20 kJ/mol an! Auf S. 84 wird behauptet: „am kritischen Punkt des Wassers ... aufgebrochene H-Brücken völlig fehlen". Dann könnte Wasser also bei T_c ohne das Auftreten von brückenfreien OH-Gruppen in den Dampfzustand übergehen; H-Brücken wären nicht mehr für den anomalen Flüssigkeitszustand des Wassers charakteristisch. Wie würden die Autoren dann die Hydrothermal-Verfahren mit Auflösung von Quarz im Wasser oder die Korrosion von Saphirfenstern anders als durch „aggressive" freie OH-Gruppen deuten?

Im kurzen Kapitel über Elektrolyte und Nichtelektrolyte wird dagegen auf S. 153 richtig gesagt: „Die besonderen Eigenschaften wäßriger Lösungen sind ihre zahlreichen Anomalien ... sie ergeben sich nur aus der spezifischen Struktur des Wassers, d. h., aus dem Vorhandensein einer tetraedrischen Vernetzung der H-Brückenbindungen".

Andererseits werden Computer-Simulationen „als einzig zulässige strenge Methode" herausgestellt (S. 23) und berichtet, es „kommen alle Autoren zu gleichartigen Aussagen ... mit einer bemerkenswerten Menge aufgebrochener H-Brücken ..." (S. 24). Hier hat offenbar die linke Hand eines der beiden Buchautoren nicht gemerkt, was die rechte des anderen schrieb.

Die Fehlschlüsse über die IR-Spektroskopie beruhen auf der Unterbewertung der großen Intensitätsprobleme der IR-Grundschwingungsspektroskopie des Arbeitsgebietes des einen Buchautors. H-Brücken erhöhen die IR-Grundschwingungsintensität bis auf das 40fache und mehr, während die IR-Oberton- und Raman-Spektroskopie davon fast frei sind. So geben letztere eher einen Einblick in die wahre Statistik über die Wechselwirkungen der Wassermoleküle, während die Grundschwingungen sie total verzerren. Die einseitige Fixierung auf die Grundschwingungen zeigt sich an dem absurd erscheinenden Faktum, daß das von Intensitätsanomalien freie Ramanspektrum des Wassers mit einer – nicht näher angegebenen Intensitätsfunktion – so lange korrigiert wird, um es auf das verzerrte IR-Grundschwingungsspektrum rückzurechnen (S. 86, Abb. 4.6). Wobei natürlich der eindeutige Ramanpeak für „freie" OH-Gruppen zum Verschwinden gebracht wird. Die Benutzung des gleichen Parameters b für die Proportionalität zwischen Energie und Frequenzverschiebung (S. 88) im Gebiet der H-Brücken und der van-der-Waals-Wechselwirkungen erscheint nicht unbedenklich. Es gibt Experimente, nach denen die Intensität von einem Gebiet in das andere „springt".

Noch diffuser wird die Behauptung, nur in Alkoholen seien freie OH-Gruppen im Gegensatz zum Wasser vorhanden, obwohl die klareren IR-Obertonspektren für beide recht ähnlich sind, obwohl die

kalorischenEigenschaften für beide gleich gut mit freien OH-Gruppen berechnet werden können, und die Oberton- und Raman-Spektren und die kalorischen Daten für Alkohole bei Raumtemperatur erheblich weniger freie OH-Gruppen aufweisen.

Wegen der kooperativen Polarisation durch H-Brücken ist es nicht richtig, daß „eine H-Brücke ... nur jenen individuellen OH-Oszillator, der an der H-Brückenbildung beteiligt ist", stört. Die Behauptung auf S. 81, daß van-der-Waals-Wechselwirkungen „immer Frequenzen ... bei Lösungen des Wassers in CCl_4" zeigen, wird durch den besseren Hinweis auf S. 83 auf „freie Oszillatoren" mit 100 cm^{-1} Verschiebung gegenüber 30 cm^{-1} in CCl_4 selbst entkräftet. Schlüsse aus der Dampfhalbwertsbreite auf die in unpolaren Lösungsmitteln mit ihrer Abstandstatistik sind zu gewagt. ähnlich die von der etwas größeren Halbwertsbreite der Wasserbanden gegenüber Alkoholen, weil im Wasser eine größere Schwankung der Koordinationszahlen von 4 bis 12 vorliegt, mehr Dipol-Dipol van-der-Waals-Wechselwirkungen vorliegen, während in Alkoholen mehr Dispersionskräfte zu CH-Gruppen vorkommen können und auch weil zwei OH-Gruppen des Wassers andere Kooperativitäten haben können. Hier hätten die Arbeiten über Ethanol und Methanol verglichen werden können.

Die Buchautoren ändern im IR-Kapitel die Nomenklatur „freier OH-Gruppen" anderer Autoren in „schwache Brücken". Dann sollten wenigstens Alkohole und Wasser gleich behandelt werden. Der Überschuß an 50% freien Elektronenpaaren erschwert bei Alkoholen die Öffnung von Brücken im Gegensatz zu Wasser. „Schwache Brücken" werden auch nicht klar definiert. Wem hilft wohl dieser Streit? Gewiß nicht dem Fortschritt der Wissenschaft. Speziesmodell und Kontinuumsmodell sollte nicht die Frage für die Wasserforschung sein, sondern für dieses wichtige Gebiet müssen für den Praktiker einfache Modelle entwickelt werden, die leistungsfähig und mit Experimenten konsistent sind. Die Betonung des statistischen Kontinuums und die Ablehnung der fundierten Näherungsmodelle ist für den Praktiker ein Schritt zurück. Wenn man sich dabei noch in Fehlaussagen und Widersprüche verwickelt, kann ein solches Buch eigentlich nicht empfohlen werden.

W. A. P. Luck (Marburg)

Gmehling, J., und B. Kolbe: **Thermodynamik**. Stuttgart/New York: Georg Thieme 1988. 288 S., 66 Abb., 20 Tab.

Der Titel erscheint in der Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen/Verfahrenstechnik in der BRD. Damit ist eigentlich der Kreis umrissen, für den das Buch geschrieben wurde. Ebenso klar ist, daß bei 288 Seiten eine straffe Begrenzung eingehalten werden muß. Die Autoren tun beides, indem sie sich auf das Realverhalten von Nichtelektrolyten (rein und in Mischungen) konzentrieren und die Grundlagen der Anwendung entsprechender Zusammenhänge auf ingenieurtechnische Probleme abhandeln. Demzufolge ist das Grundsätzliche kurz gehalten, Kap. 1, Grundlagen, 17 S. Die folgenden Kapitel behandeln dann „Reinstoffeigenschaften" (66 S.), „Eigenschaften von Mischungen" (23 S.), „Phasengleichgewichte" (83 S.), „Reaktionsenthalpie und Chemisches Gleichgewicht" (19 S.) und „Thermodynamische Prozesse" (23 S.). Die Entropie wird als Maß für Reversibilität und Irreversibilität eingeführt. Die Berechnungen von Zustandsverhalten und Phasengleichgewichten werden sehr gründlich abgehandelt, mit Beispielen und Aufgaben. Damit kommen aber auch mit „azentrischer Faktor", „kubischer Zustandsgleichung", „chemischer Theorie" oder UNIFAC-Methode u. a. Konzepte in das Buch, die nicht dem Verständnis der Thermodynamik, sondern ihrer momentanen Anwendung dienen. Das ist aber gerade die Aufgabe des Ingenieurs. Dem dient auch ein ausführlicher Anhang. Die Aufmachung des Buches, gute Diagramme, Tabellen, die drucktechnische Anordnung sind dem Verständnis dienlich. Das Buch ist empfehlenswert, aber nicht als einziges Studienbuch zur Thermodynamik.

H. J. Bittrich

ISSN 0323–4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · **270** (1989) 5, S. 1056

Berichtigung von Heft 269 (1988) 5

Die fraktale Dimension als Katalysatorkenngröße

1. Eine mathematische Einführung

Von **W.-G. Ackermann** und **H. Spindler**

In dem Artikel muß es auf Seite 1001 in der letzten Zeile anstatt $n(l)\, l^D \rightarrow Ba$ richtig heißen:

$$n(l)\, l^D \rightarrow B.$$

Verantwortlich für die Schriftleitung: Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040, und Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199 / Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010, Fernruf 29 31 58/59. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1339 vom Presseamt beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik.
Printed in the German Democratic Republic.
Satz und Druck: INTERDRUCK Graphischer Großbetrieb Leipzig, Betrieb der ausgezeichneten Qualitätsarbeit, III/18/97 Leipzig, DDR-7010.
Artikel-Nr. (EDV) 17923
Jahresbezugspreis Ausland DM 240,– · Einzelheftpreis Ausland DM 40,–
Die Bezugspreise für das Ausland gelten ausschließlich Mehrwertsteuer, Verpackung und Versand.
01100

WIR EMPFEHLEN

HORST KEHLEN,
FRANK KUSCHEL,
HORST SACKMANN

Grundlagen der chemischen Kinetik

(Wissenschaftliche Taschenbücher, Reihe Chemie)

3., bearbeitete Auflage

1986. 178 Seiten – 36 Abbildungen – 8 Tabellen – 12,5 cm × 20 cm
DDR 8,– M; Ausland 8,– DM
ISBN 3-05-500169-9
Bestell-Nr. 761 988 1
Bestellwort: Kehlen, u. a. 7148

Die Verfasser behandeln die empirischen Grundlagen der Kinetik einfacher und zusammengesetzter chemischer Reaktionen. Sie geben einen Überblick über die Methoden zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Zeitgesetzen, erläutern die theoretische Behandlung von Elementarreaktionen nach der Stoßtheorie und der Theorie des Übergangszustandes und vermitteln Grundkenntnisse über die Kinetik von Reaktionen in Lösungen und in heterogenen Systemen sowie über die durch Strahlung ausgelösten chemischen Prozesse.

SIEGFRIED ENGELS

Anorganische Festkörperreaktionen

2., bearbeitete Auflage

1989. Etwa 180 Seiten – 85 Abbildungen – 33 Tabellen – 14,5 cm × 21,5 cm
DDR 24,– M;
Ausland 28,– DM
ISBN 3-05-500218-0
Bestell-Nr. 762 767 9
Bestellwort: Engels, Festkoerper 6559

Das Buch ist als Einführung in eines der bedeutendsten Gebiete der modernen Chemie, der Festkörperchemie, gedacht. Nach einem geschichtlichen Abriß dieser Wissenschaftsdisziplin geht der Autor auf Reaktionen fester anorganischer Stoffe ein. Für das Verständnis von Festkörperreaktionen auf der Basis der atomistischen Fehlordnungstheorie, der phänomenologischen Transporttheorie und der Fehlstellenthermodynamik werden dabei die entsprechenden Grundlagen erläutert.

WOLFGANG FORKER

Elektrochemische Kinetik

2., bearbeitete Auflage

1989. Etwa 260 Seiten – 39 Abbildungen – 1 Tabelle – 14,5 cm × 21,5 cm.
DDR 28,– M;
Ausland 38,– DM
ISBN 3-05-500486-8
Bestell-Nr. 763 822 0
Bestellwort: Forker, Kinetik 5598

Die zweite Auflage dieses Buches ist als eine kurzgefaßte, systematische Einführung in die elektrochemische Kinetik für fortgeschrittene Studenten und bisher nicht speziell geschulte Interessenten unterschiedlichster Fachrichtungen in Forschung und Praxis gedacht. Es wird besonderer Wert auf die Darstellung wesentlicher Grundaspekte gelegt, deren Kenntnis für das Verständnis, die vielfältige Nutzanwendung und die Erforschung elektrochemischer Reaktionsabläufe erforderlich ist.

Interessenten wenden sich bitte an eine Buchhandlung.

AKADEMIE VERLAG BERLIN
Deutsche Demokratische Republik
Leipziger Straße 3-4. Postfach 1233 · DDR-Berlin, 1086

Inhalt

E. Müller: The Electrostatic Part of the Surface Energy of Ionic Crystals in the Vicinity of Polar Faces. II. Reduction of the Surface Energy by Surface Roughening. With 5 Fig. and 1 Tab. (Received 4. 5. 88) 849

H.-J. Richter, K. H. Hallmeier, W. Schneider und K. Wiesener: Zur elektrochemischen Reduktion von Braunstein in Lithiumzellen mit aprotischer Elektrolytlösung. Teil 2. XPS-Untersuchungen an Braunsteinelektroden. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 26. 11. 87; in rev. Fassg. 29. 1. 88) 859

C.-R. Kramer: Quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. VII. Zum Struktureinfluß auf die wäßrige Löslichkeit von Alkoholen der allgemeinen Form $C_nH_{2n+1}OH$. 3. Teil. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 16. 2. 88) 865

S.-J. Romanowski: Phonon Effects in the Electron Work Function and Surface Charge-ECPA Calculations for Cu Single Crystals. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 23. 1. 89; in rev. version 7. 4. 89) 876

J. M. Leal, J. Arcos and B. Garcia: Reactivity of some Quinones with Alkylaluminium Compounds. With 2 Fig. and 3 Tab. (Received 11. 7. 88) 887

L. Lazo, A. M. Tejo, O. M. Sorarrain and H. A. Roncaglia: The Equilibrium Constants and Quantum Tunneling Tautomerism for the Anticodon Bases of t-RNA for Alanine. With 6 Fig. und 3 Tab. (Received 28. 9. 87) 897

H. Schuberth, L. Vogel und P. Krönert: Zum Problem der „idealen" Misch-Prandtl-Zahl für flüssige Vielkomponentensysteme. Mit 1 Abb. und 2 Tab. (Eing. 10. 10. 88) 909

R. Geike, J. Richter, I. Wetzold and R. Linden: Solubilities of Hydrogen and Other Gases in Coal Liquids. With 7 Fig. and 4 Tab. (Received 24. 12. 87); in rev. version 11. 7. 88) 913

S. C. Ameta, R. Ameta, S. Seth and G. C. Dubey: Use of Methylene Blue-Nitrilotriacetic Acid System in Photogalvanic Cell for Solar Energy Conversion. With 4 Tab. (Received 20. 10. 87) 923

H. Sadek and M. Sidahmed: The Dissociation Constant of Weak Organic Acids in Mixtures of Water and Organic Co-Solvent. A New Insight. With 6 Fig. and 7 Tab. (Received 5. 1. 88) .. 929

E. Kemnitz und D. Hass: Zur Kinetik des heterogenen Halogenaustausches zwischen Kaliumfluoroferraten-(III) und gasförmigem CCl_4. Mit 6 Abb. und 3 Tab. (Eing. 3. 3. 88) 937

L. Müller, M. Krenz and K. Rübner: On the dependence of chlorine supersaturation on the concentration and the cation of the chloride solution during chlorine evolution. With 5 Fig. and 1 Tab. (Received 8. 3. 88) 945

D. O. Mártire, M. R. Féliz and A. L. Capparelli: IR Evidency of the Ligand Deprotonation in the Formation of Molybdate Ion-Hydroxypolycarboxylic Acid Complexes. With 1 Fig. (Received 2. 5. 88) 951

N. Kondala Rao and J. Ananthaswamy: Thermodynamics of Electrolyte Solutions: An EMF Study of the Activity Coefficients of NaCl in the Ternary System $NaCl + BaCl_2 + H_2O$ at 25°C. With 1 Fig. and 3 Tab. (Received 8. 5. 87) 955

E. Görlich: The Effective Nuclear Charges and a Standardized Ionicity Scale. With 5 Fig. and 3 Tab. (Received 15. 1. 88) 961

E. Görlich: The Effective Nuclear Charges and the Character of Homoeopolar Bonds. With 3 Fig. and 3 Tab. (Received 15. 1. 88) 968

J. Kohout, J. Mroziński und M. Hvastijová: Untersuchung der Kupfer(II)-Tricyanmethanid- und Dicyanamid-Komplexe 4-Picolins mittels ESR-Spektroskopie und magnetischen Suszeptibilitätsmessungen. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. 11. 7. 88) 975

J. Brunvoll, I. Gutman and S. J. Cyvin: Benzenoid Chains with Maximum Number of Kekulé Structures. With 3 Fig. and 1 Tab. (Received 18. 2. 88) 982

M. Ovidiu Vlad: Equilibrium Composition Fluctuations in Closed Systems. The Chemical Ensemble. (Received 26. 10. 87) 989

C.-R. KRAMER: Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten. XII. Neue Erkenntnisse zur Theorie der Substituenteneffekte aliphatischer Gruppen auf die Reaktivität. Mit 2 Abb. (Eing. 24. 6. 87) 993
J. KOPPE, P. KRAAK und I. RAPTHEL: Strukturuntersuchungen an Kaliumdotiertem γ-Fe_2O_3. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 20. 7. 87) 1001
CH. SANJEEVA REDDY: Oxidative Kinetic of Unsaturated Carboxylic Acids by Bromate in the Presence of Bromo-Complex Forming Metal Ions. With 2 Fig. and 6 Tab. (Received 26. 5. 87; in rev. version 5. 1. 88) 1009
L. SENF: Rhythmic Precipitation (Liesegang Rings) in Gases. With 2 Fig. (Received 20. 3. 88; in rev. version 18. 4. 88) 1020
P. JOHN: Eine erste graphentheoretische Bemerkung zur Resonanztheorie benzenoider Kohlenwasserstoffe. Mit 10 Abb. (Eing. 11. 12. 87) 1023
N. SINGHAI and S. P. BANERJEE: Thermogravimetric, IR Spectroscopic and X-ray Diffraction Studies of Ammonia Adsorbed Partially Copper (II)-exchanged Stilbite. With 2 Fig. and 4 Tab. (Received 26. 7. 87) 1031

Kurze Mitteilungen

S. LUŇÁK, P. SEDLÁK and P. LEDERER: Photolysis of Hydrogen Peroxide. Photocatalytic Effects of Bromopentaamminecobalt (III) Bromide. With 2 Fig. and 1 Tab. (Received 11. 1. 88). 1037
M. STORCH und K. GUSTAV: Vergleichende Betrachtung über Eigenschaften genährter anharmonischer Schwingungsfunktionen und ihrer Eignung bei der Behandlung radiativer und nicht-radiativer Prozesse. Mit 3 Abb. (Eing. 24. 11. 87) 1041
E. GEY, S. WIEGRATZ und B. ONDRUSCHKA: Quantenchemische Untersuchungen an Radikalen des Ethinyltyps R—C≡C. Mit 1 Abb. und 2 Tab. (Eing. 29. 3. 88) 1047

Buchbesprechungen 1051

Berichtigung 1056

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten (Fortsetzung von 2. Umschlagseite)

M. Cyfert: Influence of bromate and sulphuric acid concentration on the oxidation kinetics of tris(1,10-phenanthroline)-iron(II) complex. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 21. 11. 88, rev. Fass. 13. 2. 89).
A. Hauser und D. Demus: Order parameters and molecular polarizabilities of nematic liquid crystals. Mit 8 Abb. und 1 Tab. (Eing. 15. 2. 89).
J. Voigt und U. Stahl: Exciton-vibration interaction in a system of pigment-protein complexes. Mit 3 Abb. (Eing. 1. 2. 89) rev. Fass. 1. 3. 89).
I. Gutman: Counting independent conjugated in benzenoid hydrocarbons. Mit 2 Abb. (Eing. 15. 8. 88, rev. Fass. 6. 3. 89).
C. Schuhler, B. Glauch und G. Bach: The linear algebraic properties of chemical reactions and their application to mathematical modelling. Mit 1 Tab. (Eing. 14. 11. 88, rev. Fass. 13. 3. 89).
M. Wilde, R. Feldhaus, K. Anders und H.-D. Neubauer: Zur Aromatisierung von n-Heptan an Pt-Sn/Al_2O_3-Katalysatoren. Mit 4 Tab. (Eing. 22. 3. 89).
M. Remko, I. Tvaroska, M. Fiserova und R. Brezny: MO investigations on lignin model compounds. XXII. Experimental and CNDO/S study of electonic spectra of β-aryl ether structure. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 27. 3. 89).
D. Thomzik, R. Radeglia und K. Möckel: ^{13}C–H-Kopplungskonstantenbestimmungen zum Hydratationsverhalten einfacher gesättigter Heterocyclen. Mit 10 Abb. und 4 Tab. (Eing. 30. 3. 89).
D. Thomzik, O. Schröter, I. Walter und K. Möckel: RAMAN-spektroskopische Untersuchungen zur Hydratation ausgewählter Amine. Mit 4 Abb. und 6 Tab. (Eing. 30. 3. 89).
A. S. El-Shahawy, M. M. Kandeel und M. S. K. Youssef: Electronic spectroscopic studies of some 3-methyl-5-pyrazolone derivatives. Mit 3 Abb. und 10 Tab. (Eing. 31. 1. 89, rev. Fass. 30. 3. 89).

ISSN 0323-4479 · Z. phys. Chemie · Leipzig · 270 (1989) 5 · S. 849–1056

34130